

62
3/2/55

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

M. VON LAUE UND R. W. POHL

140. BAND 1. HEFT

MIT 54 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 13. JANUAR 1955)



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER - VERLAG

1955

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Band 129 herausgegeben unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber: Professor Dr. M. von Laue, Berlin-Dahlem, Faradayweg 4—6; Professor Dr. R. W. Pohl, Göttingen, Bunsenstr. 9.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG.

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 24 40,

Göttingen, Weenderstraße 60, Tel. 21 53.

Inhalt.

	Seite
THEIS, W. R., Struktur des Phasenraumes und ein Zusammenhang zwischen Bahndrehimpulsverteilung und Dichteverteilung der Nukleonen im Atomkern. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. September 1954)	1
JUST, K., Ein Absorbermodell aus Wasserstoffatomen. (Eingegangen am 11. Juni 1954)	16
MOSER, H., Das apparative Linienprofil bei Prismenspektrographen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Oktober 1954)	36
CARIO, G., und J. H. KALLWEIT, Zum Wachstum dünner Schichten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Oktober 1954)	47
WOLTER, H., Phasen- und Amplitudenmessung durch Elliptizitätsanalyse an Phasenkontrastbildern. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Oktober 1954)	57
BRANDMÜLLER, J., RAYLEIGH-Streuung und Rotations-RAMAN-Effekt von Flüssigkeiten. Mit 15 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Oktober 1954)	75
RIEDEL, O., und F. SCHMEISSNER, Die Selbstabsorption von beta-aktiviertem Thallium im supraleitenden Zustand. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 8. Oktober 1954)	92
SEIFERT, G., und O. STASIW, Sensibilisierende Absorption und photochemische Reaktionsprodukte im Silberbromid während der Bestrahlung. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Oktober 1954)	97
NIEHRS, H., Die FRIEDELsche Regel im Lichte der dynamischen Interferenztheorie. (Eingegangen am 27. Oktober 1954)	106

Struktur des Phasenraumes und ein Zusammenhang zwischen Bahndrehimpulsverteilung und Dichteverteilung der Nukleonen im Atomkern*.

Von
W. R. THEIS.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 2. September 1954.)

Eine konsequente Einteilung des Phasenraumes nach Eigenzuständen einer beliebigen Observablen unter Verwendung der Entartungsgrade liefert eine im Rahmen der statistischen Theorie eindeutige Beziehung zwischen den Besetzungszahlen der einzelnen Bahndrehimpulseigenwerte und der räumlichen Teilchendichte. Es wird diese Beziehung an den Elektronen der Atomhülle geprüft, wo sie sehr gute Übereinstimmung mit der Erfahrung gibt, und auf die Nukleonen im Atomkern angewandt. Es zeigt sich, daß eine im wesentlichen konstante Dichteverteilung der Nukleonen mit den empirischen Besetzungszahlen für *alle* Bahndrehimpulseigenwerte in Einklang steht.

§ 1. Einleitung, Problemstellung und Ergebnisse.

Aus den gemessenen Werten der Spins und magnetischen Momente der Atomkerne läßt sich bekanntlich unter der Annahme, daß der Aufbau der Nukleonen im Kern durch die Anlagerung eines weiteren nicht merklich gestört wird, jedem Nukleon im Kern eine bestimmte Bahndrehimpulsquantenzahl zuschreiben in enger Analogie zur Elektronenhülle der Atome [1], [2].

Für die Hüllenelektronen hat FERMI schon 1928 [3] im Rahmen seiner statistischen Theorie eine Beziehung zwischen den Besetzungszahlen der Bahndrehimpulseigenwerte und der Dichteverteilung der Elektronen angegeben. Diese Beziehung ist jedoch nicht ganz willkürfrei in der Übertragung der durch die statistische Behandlung bedingten kontinuierlichen Bahndrehimpulswerte auf die diskreten Eigenwerte des Bahndrehimpulsquadrates, die FERMI abweichend vom quantenmechanischen Wert zu $\hbar^2 (l + \frac{1}{2})^2$ angesetzt hat. YANG [4], IWANENKO und RODICHEW [5] und GOMBÁS [6] haben die FERMISCHEN Betrachtungen für die Atomkerne ungeändert übernommen. JENSEN und LUTTINGER [7] haben die Übertragung der kontinuierlichen Verteilung auf diskrete Eigenwerte näher diskutiert unter Berücksichtigung der exakten Bahndrehimpulseigenwerte $\hbar^2 l(l+1)$. Sie gaben eine diesen exakten Eigenwerten entsprechende Einteilung der kontinuierlichen Bahndrehimpulswerte an, aber es schien ihnen überhaupt eine Einteilung nach Eigenwerten in

* Vorläufige Mitteilung: Naturwiss. 41, 184 (1954).

der statistischen Theorie nicht recht sinnvoll; sie beschränkten sich daher auf Mittelwertbildungen über alle Bahndrehimpulswerte.

In dieser Arbeit (§2) wird gezeigt, daß eine Einteilung des *Phasenraumes* nach Eigenwerten einer beliebigen Observablen aus den Entartungsgraden der Eigenwerte *in eindeutiger Weise* folgt. Die Anwendung auf das Bahndrehimpulsquadrat L^2 (§3) liefert dann die Zahl der Teilchen vom Spin $\frac{1}{2}$, die einem bestimmten Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$ zugeordnet sind, in Abhängigkeit von der radialsymmetrisch angenommenen räumlichen Teilchendichte:

$$\left. \begin{aligned} N_l &= N(l^2 \hbar^2) - N((l+1)^2 \hbar^2), \\ N_l &= \text{Zahl derjenigen Teilchen, denen der} \\ &\quad \text{Eigenwert } \hbar^2 l(l+1) \text{ zugeordnet ist,} \\ N(L^2) &= \int_{\text{reell}} \left\{ r^2 \varrho^{\frac{2}{3}}(r) - \frac{L^2/\hbar^2}{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}} \right\}^{\frac{3}{2}} \frac{dr}{r} \cdot 4\pi \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

und $\varrho(r)$ = radialsymmetrische räumliche Teilchendichte;
das Integral ist über den Bereich zu erstrecken, in dem der Integrand reell ist.

Mit Gl. (1) ist die FERMISCHE Behandlung von der ihr anhaftenden Willkür befreit.

Für die Atomhülle liegt die Elektronendichte vor; sie ist aus den wohlbekannten COULOMB-Kräften bestimmt, etwa aus der FERMISCHEN Differentialgleichung [3]. Diese Dichte ergibt in Gl. (1) eingesetzt eine sehr gute Übereinstimmung mit den empirischen Besetzungszahlen der Elektronen (§3). Die in diesem Zusammenhang in der Literatur übliche Erklärung des „verspäteten“ Einbaus der *f*-Elektronen der Seltenen Erden wird als eine nicht gerechtfertigte Interpretation der Ergebnisse der statistischen Theorie angesehen; es wird gezeigt, daß außerdem die dabei speziell benutzten FERMISCHEN Ergebnisse durch die verbesserte Behandlung besonders stark modifiziert werden. Eine stichhaltige Erklärung des Einbaus der *f*-Elektronen muß auch die theoretischen Kurven für die *s*-, *p*- und *d*-Elektronen wesentlich mit heranziehen.

Im Gegensatz zur Hülle ist die Dichte in den Atomkernen bisher nicht hinreichend genau bekannt. Nachdem nun aber Gl. (1) keinerlei Unsicherheiten mehr enthält, kann sie dazu dienen, diejenige Dichteverteilung der Nukleonen zu suchen, welche die empirischen Besetzungszahlen der Bahndrehimpulseigenwerte am besten wiedergibt (§4). Dabei ist zu bemerken, daß Gl. (1) völlig unabhängig von der Art der Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist und daher Folgerungen bezüglich der Dichte $\varrho(r)$ erlaubt, die sich unmittelbar — ohne Zwischenschaltung spezieller Modelle — an die aus der Erfahrung bekannten Besetzungszahlen

anschließen. Für eine im Kerninnern konstante Dichte, die am Kernrand mit einer für alle Kerne gleichen Halbwertsbreite von $1,2 \cdot 10^{-13}$ cm abfällt, erhält man bei *allen vorkommenden Bahndrehimpulsquantenzahlen l* gute Übereinstimmung mit den empirischen Besetzungszahlen. Damit ist ins Einzelne gehend gezeigt, daß die Vorstellungen über die individuellen Quantenzustände der Nukleonen im Kern völlig im Einklang stehen mit den üblichen Annahmen über die Dichteverteilung.

Gl. (1) kann dazu dienen, Kernkrafttheorien auf Grund der aus ihnen abgeleiteten Dichteverteilungen zu beurteilen, indem man aus diesen Dichteverteilungen mittels Gl. (1) die zugehörigen Bahndrehimpulsverteilungen ausrechnet und mit den empirischen Daten vergleicht.

§2. Einteilung des Phasenraumes nach Eigenzuständen einer beliebigen Observablen bei Kenntnis der Entartungsgrade.

In der statistischen Theorie von THOMAS und FERMI sind alle Observablen kontinuierlicher Werte fähig. Ein Vergleich mit den eventuell diskreten Eigenwerten einer quantentheoretisch exakten Behandlung stößt daher zunächst auf Schwierigkeiten. Für das hier interessierende Bahndrehimpulsquadrat mit den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ haben JENSEN und LUTTINGER [7] (J. + L.) eine Zuordnung der kontinuierlichen Werte zu den diskreten angegeben, die ihnen im Rahmen des THOMAS-FERMI-Modells bestmöglich schien¹. Sie lautet: Jedem kontinuierlichen Wert des Bahndrehimpulsbetrages L soll diejenige Quantenzahl l zugeordnet werden, für die $\hbar \sqrt{l(l+1)}$ dem Wert L möglichst nahe liegt. Das bedeutet, daß der L -Bereich in Intervalle eingeteilt wird, die durch die Werte $\{G_l\}_{J.+L.} = \frac{\hbar}{2} (\sqrt{l(l-1)} + \sqrt{l(l+1)})$ begrenzt sind. Damit ist das Problem klar formuliert, die Zuordnung selbst jedoch noch nicht zwingend begründet. Unbefriedigend ist das Auftreten der Wurzel aus den Eigenwerten; würde man statt des Betrages das Quadrat des Bahndrehimpulses verwenden, erhielte man für die Grenzen $G_l^2 = \frac{\hbar^2}{2} (l(l-1) + l(l+1)) = \hbar^2 l^2$, eine Beziehung, die von JENSEN und LUTTINGER, auf anderem Wege gewonnen, auch diskutiert, aber als weniger geeignet bezeichnet wird. Dieselbe Beziehung hat GOMBÁS [8] bei der Einteilung nach Nebenquantenzahlen in etwas anderem Zusammenhang auf Grund der FERMISCHEN Resultate für die Zahl der s -, p -, d - und f -Elektronen in der Hülle gewählt.

Um begründete Intervallgrenzen zu erhalten, ist es zweckmäßig, auf den Phasenraum zurückzugehen und die Teilräume zu betrachten, die

¹ Der Arbeit von JENSEN und LUTTINGER verdankt der Verfasser die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung.

den Eigenzuständen des Bahndrehimpulsoperators zugeordnet sind. Dazu soll verallgemeinernd im folgenden eine beliebige Observable $O(X)$ behandelt werden, wo in X die Orts- und Impulskoordinaten zusammengefaßt sind.

Das den Eigenzuständen von $O(X)$ mit den Eigenwerten O_n zugeordnete Gebiet \mathfrak{G}_n des Phasenraumes soll folgende Eigenschaften besitzen:

1. Das Gebiet \mathfrak{G}_n soll alle Punkte X des Phasenraumes enthalten mit $G_n \leq O(X) \leq G_{n+1}$, wo die Grenzen G_n von X unabhängig sind.
2. Das Volumen des Gebietes \mathfrak{G}_n soll gleich $h^f \cdot g_n$ sein, wo g_n den Entartungsgrad von O_n bedeutet, der sich auf f Freiheitsgrade bezieht.

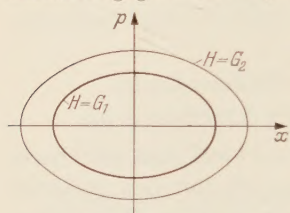


Fig. 1. Einteilung des Phasenraumes.

Die erste Bedingung hat die Eindeutigkeit der Zuordnung eines bestimmten Wertes O zu einem Eigenwert zur Folge, denn ohne diese Bedingung könnten dem gleichen Wert O in verschiedenen Punkten X verschiedene Eigenwerte zugeordnet werden. Die zweite Bedingung ist mit dem allgemeinen Satz der Statistik identisch, daß h^f das Phasenvolumen eines Zustandes ist, wenn f die Zahl der räumlichen Freiheitsgrade bedeutet. Durch die beiden Bedingungen sind Gestalt und Volumen der Gebiete \mathfrak{G}_n des Phasenraumes festgelegt.

An dem einfachen Beispiel des linearen harmonischen Oszillators soll die Aufteilung des Phasenraumes nach Energieeigenwerten näher diskutiert werden:

Die Zahl der Freiheitsgrade ist $f=1$, der Operator $O=H$ (Energie) hat als Funktion von x und p folgende Gestalt

$$H(x, p) = p^2/2m + m\omega_0^2 x^2/2,$$

die Entartungsgrade betragen $g_n=1$.

Bedingung 1 liefert für die Begrenzung der Gebiete \mathfrak{G}_n Ellipsen $H(x, p) = G_n$ (s. Fig. 1). Die Fläche zwischen den Grenzen G_n und G_{n+1} beträgt $2\pi\omega_0^{-1}(G_{n+1} - G_n)$, mithin gilt nach Bedingung 2:

$$(G_{n+1} - G_n) = \hbar\omega_0.$$

Die Grenze G_0 entartet zu einem Punkt, dem Ursprung des Phasenraumes. Damit wird

$$\underline{G_n = n \hbar \omega_0}.$$

Es ist noch von Interesse, die mittlere Energie im n -ten Gebiet anzugeben; man erhält:

$$\bar{E}^n = \frac{\int_{\mathfrak{G}_n} E dp dx}{\int_{\mathfrak{G}_n} dp dx} = \frac{\int_{G_n}^{G_{n+1}} E dE}{\int_{G_n}^{G_{n+1}} dE} = \frac{1}{2} (G_{n+1} + G_n) = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Es ergeben sich also die exakten halbzahligen Eigenwerte, die man nach der WKB-Methode erst beim zweiten Schritt gewinnt. Das liegt daran, daß in der alten Quantentheorie (erster Schritt der WKB-Methode) die Eigenzustände gerade durch die Grenzlinien $G_n = \hbar \omega_0 n$ charakterisiert waren, während hier einem Zustand eine Fläche statt einer Linie zugeordnet wird.

Im Rahmen dieser Arbeit interessiert das Bahndrehimpulsquadrat $L^2 = \langle [\mathbf{r} \mathbf{p}] [\mathbf{r} \mathbf{p}] \rangle$. Da sich diese Größe nur auf zwei Koordinaten bezieht, brauchen zur Bestimmung der Grenzen auch nur zwei Freiheitsgrade betrachtet zu werden (Rotator, $r = \text{const}$). Sei also $l=2$, dann gilt $g_l = 2l+1$. Sei p_\perp die Vektorkomponente des Impulses senkrecht zum Radiusvektor und p_\perp ihr Betrag, dann folgt $L^2 = r^2 p_\perp^2$. p_\perp werde durch Polarkoordinaten p_\perp und χ beschrieben, $d\Omega$ sei der infinitesimale räumliche Winkel. Nach Bedingung 1 gilt

$$G_l^2 \leq r^2 p_\perp^2 \leq G_{l+1}^2,$$

die Gebiete \mathfrak{G}_l sind also im Impulsraum Kreisinge mit den Radien $G_l \frac{1}{r}$ (s. Fig. 2). Das Volumen des Gebietes \mathfrak{G}_l ergibt sich zu

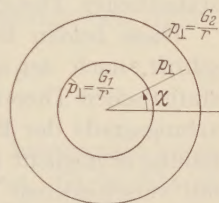


Fig. 2. Einteilung des Impulsraumes.

$$\int_{G_l^2 \leq r^2 p_\perp^2 \leq G_{l+1}^2} r^2 d\Omega p_\perp d\chi dp_\perp = 4\pi \cdot \pi \int_{G_l^2}^{G_{l+1}^2} d(r^2 p_\perp^2) = 4\pi^2 (G_{l+1}^2 - G_l^2).$$

Nach Bedingung 2 soll dies gleich $\hbar^2(2l+1)$ sein, woraus

$$G_{l+1}^2 - G_l^2 = \hbar^2(2l+1)$$

folgt. G_0 entartet zu einem Punkt, dem Nullpunkt des Impulsraumes, man erhält also

$$G_l = \hbar l. \quad (2)$$

Mit Gl. (2) sind die Grenzen der Intervalle des L^2 -Bereiches willkürfrei festgelegt. Sie haben folgende anschauliche Bedeutung:

Die Grenze G_l halbiert die Zahl der Zustände mit einem Bahndrehimpulsquadrat zwischen $\hbar^2 l(l-1)$ und $\hbar^2 l(l+1)$. Denn es gilt:

$$\frac{1}{2} \hbar^{-2} \int_{\hbar^2 l(l-1)}^{G_l^2} d\Omega d(p_\perp^2 r^2) d\chi = \text{Zahl der Zustände zwischen } \hbar^2 l(l-1) \text{ und } G_l^2 \\ = \hbar^{-2} G_l^2 - l(l-1).$$

Entsprechend erhält man den Wert $l(l+1) - \hbar^{-2} G_l^2$ für die Zahl der Zustände zwischen G_l und $\hbar^2 l(l+1)$, womit unter Berücksichtigung von Gl. (2) die Behauptung folgt.

Der Mittelwert von L^2 über das l -te Gebiet beträgt unter Verwendung von Gl. (2):

$$\left. \begin{aligned} \bar{L}^2_l &= \frac{\int_{\mathfrak{G}_l} d\Omega d\chi L^2 dL}{\int_{\mathfrak{G}_l} d\Omega d\chi dL} \\ &= \frac{1}{2} (G_{l+1}^2 + G_l^2) = \hbar^2 \left(l^2 + l + \frac{1}{2} \right) = \hbar^2 \left\{ l(l+1) + \frac{1}{2} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

Er stimmt bis zur ersten Potenz von l mit dem Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$ überein. Für $l=0$ ergibt sich $\hbar^2/2$ statt des Wertes Null; diese Diskrepanz hat ihre Ursache darin, daß auch dem nullten Zustand ein endliches Phasenraumvolumen zugeordnet werden muß, und ist somit in der statistischen Theorie sinnvoll und unvermeidbar.

Diese beiden Beispiele mögen genügen zur Erläuterung der Vorschrift, nach der die Einteilung nach diskreten Eigenwerten in der statistischen Theorie vorzunehmen ist; es brauchen dazu nur die Entartungsgrade der Eigenwerte bekannt zu sein. Die resultierende Einteilung ermöglicht eine getrennte statistische Behandlung von Teilchen mit verschiedenen Eigenwerten der betrachteten Größe, was oft einer globalen Behandlung aller Teilchen vorzuziehen ist¹.

§ 3. Besetzungszahlen der Bahndrehimpulseigenwerte in Abhängigkeit von der räumlichen Teilchendichte und Anwendung auf das Periodische System der Atomhüllen.

Es ist jetzt die Frage der Besetzung der Zustände bestimmter Nebenquantenzahl zu behandeln. Während bisher alles für BOSE- und FERMI-Teilchen galt, sollen von nun an nur FERMI-Teilchen betrachtet werden. Dann kann ein bezüglich der räumlichen Freiheitsgrade gekennzeichneter Zustand maximal mit g_s Teilchen besetzt werden, wo g_s den Entartungsgrad bezüglich der Spins angibt. Ferner werden im folgenden nur Teilchen mit drei räumlichen Freiheitsgraden betrachtet, so daß stets $f=3$ zu setzen ist. Im Grundzustand des Gesamtsystems sind alle Zustände der Teilchen in der Reihenfolge wachsender Energien maximal besetzt; im Phasenraum entspricht dies einer Besetzung aller Zustände mit $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \leq H_{\max}$, wo H_{\max} mit der Gesamtteilchenzahl folgendermaßen zusammenhängt:

$$\text{Gesamtteilchenzahl} = g_s h^{-3} \int_{H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \leq H_{\max}} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}; \quad g_s = \text{Spinrentartungsgrad.}$$

Die räumliche Dichte aller Teilchen ergibt sich zu:

$$\varrho(\mathbf{r}) = g_s h^{-3} \int_{H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \leq H_{\max}} d^3\mathbf{p}.$$

¹ Zum Beispiel ist die räumliche Dichte der Teilchen bestimmten Eigenwertes n einfach durch das Integral $h^{-f} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_f$ gegeben, wenn nur über die besetzten Impulswerte integriert wird, die in dem Gebiet \mathfrak{G}_n liegen.

Das läßt sich, falls $H(r, p) = p^2/2m + V(r)$, mit $H_{\max} = P^2(r)/2m + V(r)$ als Definition von $P(r)$ umschreiben:

$$\varrho(r) = g_s h^{-3} \int_{p^2 \leq P^2(r)} d^3 p = g_s h^{-3} \frac{4\pi}{3} P^3(r). \quad (3)$$

Für die Zahl $N(L^2)$ der Teilchen mit einem Bahndrehimpulsquadrat größer als L^2 erhält man entsprechend:

$$N(L^2) = g_s h^{-3} \int_{\substack{H(r, p) \leq H_{\max} \\ ([r p] [r p]) \geq L^2}} d^3 r d^3 p = g_s h^{-3} \int_{\substack{p^2 \leq P^2(r) \\ r^2 p_{\perp}^2 \geq L^2 \\ 0 \leq \chi \leq 2\pi}} d^3 r \int d p_r d p_{\perp} d \chi.$$

Dabei sind im Impulsraum Zylinderkoordinaten p_r , p_{\perp} und χ eingeführt mit $p_r^2 + p_{\perp}^2 = p^2$. Die Ausführung der Impulsraumintegration ergibt

$$N(L^2) = g_s h^{-3} \frac{4\pi}{3} \int_{\text{reell}} \left\{ P^2(r) - \frac{L^2}{r^2} \right\}^{\frac{3}{2}} d^3 r. \quad (4)$$

Dabei ist das Integral über den reellen Bereich des Integranden zu erstrecken, was durch den Zusatz „reell“ angedeutet ist. Gl. (4) gibt die von der statistischen Theorie gelieferte kontinuierliche Verteilung bezüglich L^2 wieder.

Bei Einteilung in Intervalle erhält man für eine radialsymmetrische Dichte $\varrho(r) = \varrho(r)$ und $g_s = 2$ für die Zahl N_l der Teilchen mit einem Bahndrehimpulsquadrat zwischen G_l^2 und G_{l+1}^2 unter Verwendung von Gl. (3):

$$\left. \begin{aligned} N_l &= N(G_l^2) - N(G_{l+1}^2), \\ N(L^2) &= \int_{\text{reell}} \left\{ r^2 \varrho^{\frac{3}{2}}(r) - \frac{L^2/\hbar^2}{(3\pi^2)^{\frac{3}{2}}} \right\}^{\frac{3}{2}} \frac{4\pi}{r} dr. \end{aligned} \right\} \quad \text{Gl. (4), falls } G_l = \hbar l.$$

Setzt man hier die im vorigen Abschnitt gefundenen Intervallgrenzen $G_l = \hbar l$ ein, so erhält man die am Anfang dieser Arbeit mitgeteilte Gl. (1).

Diese Beziehung zwischen der Zahl der Teilchen mit bestimmter Nebenquantenzahl l und der räumlichen Dichte gilt für alle Teilchen mit dem Spin $\frac{1}{2}$, also sowohl für Elektronen als auch für Neutronen und Protonen. Bevor sie auf die Atomkerne angewandt wird, soll sie an den Elektronen der Hülle geprüft werden.

Die Dichte der Elektronen in der Hülle ist der Lösung der FERMISCHEN Differentialgleichung [3] entnommen; sie hängt stetig von der Ordnungszahl Z ab. Die mittels Gl. (4) numerisch berechneten Werte N_l für $l = 0, 1, 2, 3$, d.h. die Zahlen der s -, p -, d - und f -Elektronen sind als Funktionen von Z in der Fig. 3 als ausgezogene Linien eingetragen. Die Treppenkurven verbinden die entsprechenden empirischen Werte. Da die theoretischen Kurven stetig von Z abhängen, können sie nicht für jede Ordnungszahl Z mit der Erfahrung übereinstimmen. Man kann die

Güte der Theorie also nicht an einzelnen Z -Werten prüfen sondern nur in der Übersicht über ein größeres Intervall der Ordnungszahlen. Unter Berücksichtigung dieses Tatbestandes stimmen die theoretischen Kurven für die s -, p -, d - und f -Elektronen sehr gut mit der Erfahrung überein.

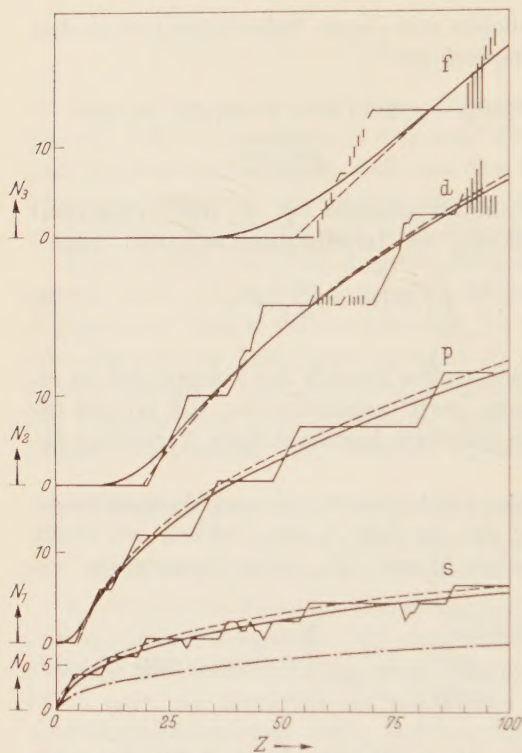


Fig. 3. Bahndrehimpulsverteilung der Elektronen im Atom. Treppenkurven: Empirische Besetzungszahlen der Bahndrehimpulseigenwerte (senkrechte Striche verbinden empirisch mögliche Werte). Glatte Kurven: Theoretische Besetzungszahlen — nach Gl. (1); --- nach FERMI; - · - · nach JENSEN und LUTTINGER.

aus den theoretischen Kurven die diskreten Besetzungszahlen entnehmen kann, werde für die diskreten Besetzungszahlen folgendes gefordert: Es sollen wie bei „regelmäßigem“ Aufbau jeweils die bei Kugelsymmetrie entarteten $2l+1$ Zustände unmittelbar hintereinander besetzt werden, d.h. die einzelnen Treppenkurven sollen jeweils die konstante Stufenhöhe $2l+1$ besitzen. Die Lage der Stufen soll so gewählt werden, daß alle resultierenden Treppenkurven den theoretischen Kurven möglichst gut angepaßt sind. Bei der Anpassung hat man nicht eine Nebenquantenzahl zunächst allein zu betrachten, sondern alle zugleich, denn solange eine Treppenkurve ansteigt, müssen alle anderen waagrecht

Bei den s -Elektronen, wo die Zahl der Stufen am größten und die Stufenhöhe am kleinsten ist, erkennt man die Übereinstimmung am deutlichsten.

Es ist bemerkenswert, daß die Anomalien im Periodischen System der Elemente, d.h. die Abweichungen in der Besetzung von der „regelmäßigen“ Reihenfolge

1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s
4p 4d 4f 5s 5p 5d 5f

von der statistischen Theorie gut erfaßt werden. In Fig. 4 sind neben den theoretischen ausgezogenen Kurven die Treppenkurven bei „regelmäßiger“ Besetzung gestrichelt eingetragen, die zeigen, daß ein „regelmäßiger“ Aufbau mit den theoretischen Kurven in Widerspruch steht.

Um deutlich zu machen, wie weit man andererseits

verlaufen, und auch dieser so erzwungene waagerechte Verlauf muß zu den theoretischen Kurven passen. Dadurch werden die Treppenkurven auch in ihren Anfängen festgelegt, was auf Grund der einzelnen Kurven kaum möglich wäre. Die in dieser Weise aus den theoretischen Kurven gewonnenen Treppenkurven sind in der Fig. 4 ausgezogen. Es ergeben sich bis auf Feinheiten die empirischen Kurven der Fig. 3.

Damit ist gezeigt, daß eine Einteilung nach Bahndrehimpulswerten in der statistischen Theorie willkürfrei möglich ist, und die bisherige Behandlung soweit verbessert, daß im Fall der Atomhüllen die durch glatte Kurven bestmögliche Approximation der empirischen Werte N_l erreicht zu sein scheint.

FERMI [3] hatte schon in den Anfängen der Quantentheorie aus Gl. (4) die Zahl der s -, p -, d - und f -Elektronen angegeben:

$$\{N_l\}_{\text{Fermi}} = - \left\{ \frac{d}{dl} \times \right.$$

$$N \left(\hbar^2 \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \right) \Big|_{l=\text{ganz}}$$

mit $dl=1$.

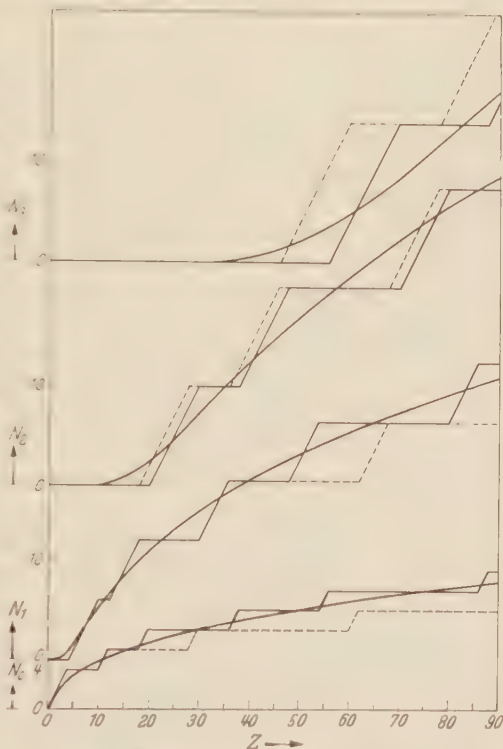


Fig. 4. Bahndrehimpulsverteilung und Anomalien im Periodischen System der Hülle. Glatte Kurven: Besetzungszahlen der Bahndrehimpulswerte nach Gl. (1). Treppenkurven: --- „regelmäßige“ Besetzung ohne Anomalien; — aus den theoretischen Kurven gewonnen (s. Text).

Die so nach FERMI berechneten Kurven $\{N_l\}_{\text{Fermi}}$ sind in der Fig. 3 gestrichelt eingetragen¹. Der Verlauf der empirischen Werte wird im großen und ganzen gut wiedergegeben.

FERMI weist darauf hin, daß man aus seinen theoretischen Kurven auch auf das „erstmalige Auftreten“ einer neuen Quantenzahl l schließen könne. Für die f -Elektronen berechnet der Autor z. B. die Ordnungszahl Z^0 , bei der $\{N_3\}_{\text{Fermi}} = 1$, und erhält als nächstgelegene ganze Zahl

¹ Die Kurven weichen von denen der FERMISCHEN Arbeit etwas ab, weil $\Phi(0)$ (in FERMISCHER Bezeichnung) hier zu 3,9 berechnet wurde abweichend von dem dort angegebenen Wert 3,2.

$Z = 55$. Tatsächlich beginnen die Seltenen Erden bei $Z = 58$, wogegen sie bei „regelmäßigem“ Aufbau schon bei $Z = 47$ beginnen würden. SOMMERFELD [9] behandelt in diesem Zusammenhang nur noch das „erstmalige Auftreten“ und leitet für die Ordnungszahl Z^0 näherungsweise einen analytischen Ausdruck her. In der Literatur werden diese Betrachtungen vielfach als eine Erklärung des verspäteten Einbaus der f -Elektronen angesehen. Von einer glatten Kurve, die eine Treppenkurve approximiert, darf man aber überhaupt nicht erwarten, daß sie mit dem Anfang irgendeiner Stufe zusammenfällt, vielmehr wird man die Approximation dann als bestmöglich ansehen, wenn die theoretischen Kurven etwa durch die Mitten der Treppenstufen laufen. Man wird daher erwarten müssen, daß die Abweichungen im „ersten Einsetzen“ zwischen theoretischen und empirischen Kurven mit wachsender Stufenhöhe, d. h. mit wachsendem l bzw. Z größer werden¹. Daß die FERMISchen Kurven fast mit den empirischen einsetzen, ist also ein Mangel der FERMISchen Kurven, der durch den Ansatz $\bar{d}l = 1$ und $L^2 = \hbar^2(l + 1/2)^2$ bedingt ist, und sollte nicht zur Erklärung des Periodischen Systems verwendet werden. Wie andererseits bei konsequenter und willkürfreier Behandlung der statistischen Theorie das „verspätete Einsetzen“ der Seltenen Erden verstanden werden kann, wurde bereits an Fig. 4 erläutert.

Die am Anfang von §2 erwähnte Einteilung des L -Bereichs nach JENSEN und LUTTINGER [7] mit den Intervallgrenzen $\{G_{lJ+L}^0\} = \frac{\hbar^2}{2} (|l(l-1)| + |l(l+1)|)$ führt zu Besetzungszahlen, die besonders für die s -Elektronen nicht mit der Erfahrung übereinstimmen. Sie sind in Fig. 3 strichpunktiert eingetragen. Die Ursache liegt darin, daß sich das L^2 -Intervall für die s -Elektronen nach diesen Autoren von 0 bis $\hbar^2/2$ und nach Gl. (2) von 0 bis \hbar^2 erstreckt.

§4. Anwendung auf die Atomkerne.

Nach Herleitung der Gl. (1) und ihrer Prüfung an der Elektronenhülle soll sie nun auf die Neutronen und Protonen in den Atomkernen angewandt werden.

Die unter der Annahme individueller Quantenzustände empirisch ermittelten Besetzungszahlen der Bahndrehimpulswerte sind der Zusammenstellung von KLICKENBERG [2] entnommen und in Fig. 5 für Neutronen in Abhängigkeit von der Gesamtneutronenzahl als ausgezogene Treppenkurven aufgetragen; für Protonen in Abhängigkeit von der Gesamtprotonenzahl sind sie gestrichelt eingetragen, falls sie von den Neutronenkurven abweichen.

¹ Dieses Verhalten wurde von JENSEN und LUTTINGER [7] als widerspruchsvoll angesehen, weshalb die Autoren die Grenzen nach Gl. (2) als weniger geeignet ansahen.

Die theoretischen Besetzungszahlen sind nach Gl. (1) für drei Annahmen über die Dichteverteilung ermittelt worden:

1. Durchweg konstante Dichte (Grenzfall schwerer Kerne):

$$\varrho(r) = \begin{cases} \varrho_0 & r \leq R \\ 0 & r > R. \end{cases}$$

2. Dichteverteilung nach einer GAUSS-Funktion (Grenzfall leichter Kerne):

$$\varrho(r) = \varrho_0 e^{-\alpha r^2}.$$

3. Im Kerninnern konstante Dichte mit einem Abfall am Kernrand nach einer einseitigen GAUSS-Funktion der Halbwertsbreite b :

$$\varrho(r) = \begin{cases} \varrho_0 & r \leq R \\ \varrho_0 e^{-\left(\frac{r-R}{b}\right)^2 \ln 2} & r > R. \end{cases}$$

In den Fällen 1 und 2 sind die Besetzungszahlen unabhängig von den Konstanten R und α und damit für Neutronen und Protonen gleich. Sie sind in Fig. 5 unter 1 und 2 eingetragen. Die theoretischen Kurven im Fall 1 beschreiben die experimentellen Werte nur im Groben, es sind bessere Mittelwerte über die Treppenkurven möglich. Im Fall 2 stehen die theoretischen Kurven mit den Treppenkurven nicht in Einklang.

Im Fall 3 sollen die Dichteverteilungen für Neutronen und Protonen im gleichen Kern bis auf die Normierung übereinstimmen. Wählt man die „Randbreite“ b dem Kernradius proportional, d.h. $b \sim R$, dann hängen die Besetzungszahlen nicht von R ab, stimmen somit bei gleicher Gesamtzahl für Neutronen und Protonen überein. Es zeigt sich, daß mit diesem Gang von b in Abhängigkeit vom Atomgewicht die experimentellen Besetzungszahlen nicht über den ganzen Bereich der Atomgewichte am günstigsten wiedergegeben werden können. Man wird aber auch erwarten,

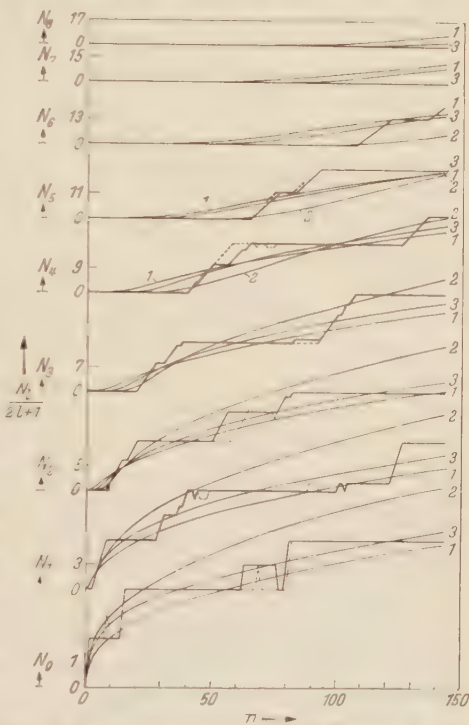


Fig. 5. Bahnrumpfpulsverteilung im Atomkern in Abhängigkeit von der Gesamtneutronen- bzw. -protonenzahl n . Treppenkurven: Empirische Besetzungszahlen der Bahnrumpfpulsverteilung nach KRAUSHAAR. (—) Neutronen, (---) Protonen. Glatte Kurven: Theoretische Besetzungszahlen für die Dichteannahmen 1 bis 3 (mit $b = 1,2 \cdot 10^{-12}$ cm).

daß die „Randbreite“ b nicht vom Inneren der Kerne abhängt, sondern für alle Kerne konstant ist. Für ein konstantes b hängen allerdings die Besetzungszahlen von R bzw. vom Atomgewicht ab, und sind somit genau genommen für Neutronen und Protonen verschieden, weil bei den stabilen Kernen wegen des Neutronenüberschusses zu einer bestimmten Neutronenzahl im allgemeinen ein anderes Atomgewicht gehört als zur gleichen Protonenzahl. Als Dichte im Kerninnern soll hier angesetzt werden:

$$\rho(r) \text{ für } A=198 \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline \text{I} & \text{II} & \text{III} \\ \hline b_I = 0,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm} & b_{II} = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm} & b_{III} = 1,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \\ \hline \end{array}$$

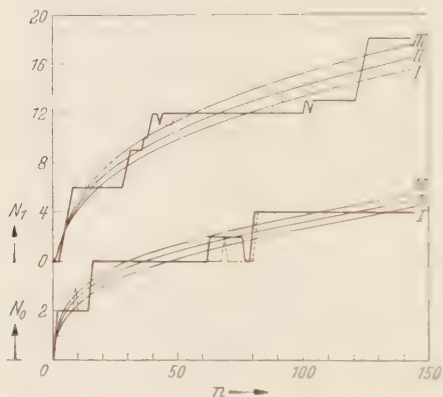


Fig. 6. Abschätzung der „Randbreite“ b . Glatte Kurven: Theoretische Besetzungszahlen und Dichteverteilung für drei verschiedene Werte der „Randbreite“ b . Treppenkurven: Experimentelle Werte. Über: Zugehörige Dichteverteilungen für ein mittleres Atomgewicht.

$1,2 \cdot 10^{-13}$ cm. Die mit diesem Wert b berechneten Besetzungszahlen sind in Fig. 5 unter 3 eingetragen. Die Unterschiede für Neutronen und Protonen sind so gering, daß sie in die Zeichnung nicht aufgenommen sind, was mit den fast verschwindenden experimentellen Unterschieden in Einklang steht. Man erkennt an der Fig. 5, daß die Besetzungszahlen mit der hier verwendeten Dichte für alle Quantenzahlen l von leichten bis zu schweren Kernen gute Mittelwerte über die Treppenkurven ergeben. Um den Spielraum für die „Randbreite“ b zu veranschaulichen, sind in der Fig. 6 noch einmal die beiden untersten Treppenkurven der Fig. 5 teilweise vergrößert aufgezeichnet und die theoretischen Kurven für drei verschiedene Werte b eingetragen. Wenn man sich der entsprechenden Dichte für die Elektronenhülle (Fig. 3) erinnert, so erscheint es durchaus sinnvoll, die jeweils mittlere Kurve den beiden anderen vorzuziehen. Fig. 6 enthält außerdem die zugehörigen Dichteverteilungen für ein mittleres Atomgewicht.

$$\rho_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^{-3} A$$

wo n = Gesamtneutronen- bzw. Protonenzahl, A = Massenzahl, $r_0 = 1,4 \cdot 10^{-13}$ cm. Wegen der Normierungsbedingung ist damit auch R bestimmt.

Die theoretischen Besetzungszahlen wurden für den so spezialisierten Fall 3 für einige Werte b berechnet. Dazu mußten die Quadraturen in Gl. (1) für die verschiedenen Neutronen- bzw. Protonenzahlen numerisch durchgeführt werden. Die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt eine Randbreite b von etwa

Allgemein kann man aus den erhaltenen Resultaten schließen, daß sich die bisher übliche Vorstellung über die Dichteverteilung der Nukleonen in den Atomkernen der Vorstellung individueller Quantenzustände, d.h. dem Schalenmodell gut einfügt.

Zu diesem qualitativen Ergebnis kommen auch JENSEN und LUTTINGER [7] bei Betrachtung des mittleren Bahndrehimpulsquadrates der statistischen Theorie im Vergleich mit dem entsprechenden theoretischen Wert des Schalenmodells. Die hier mitgeteilte ins einzelne gehende Analyse der Bahndrehimpulsverteilung liefert jedoch quantitative Aussagen über die Dichteverteilung, die aus einem Mittelwert nur mit größerer Ungenauigkeit gewonnen werden können. Hinzu kommt, daß dem Mittelwert zwei Mängel anhaften, die speziell durch die statistische Theorie bedingt sind. Der erste betrifft den Bahndrehimpuls der *s*-Nukleonen. Dieser beträgt nach der Wellenmechanik Null, während die statistische Theorie den Mittelwert $L^2 = \hbar^2 2$ liefert [Gl. (2a)]. Diese Unstimmigkeit tritt sowohl in der Hülle als auch im Kern auf und ist schon von JENSEN und LUTTINGER diskutiert, konnte aber natürlich bei Betrachtung des mittleren Bahndrehimpulsquadrates nicht vermieden werden. Bei Betrachtung der *Besetzungszahlen* besteht eine solche Schwierigkeit nicht. Der zweite Punkt kann nur auf Grund der Einteilung nach Quantenzahlen diskutiert werden: Betrachtet man in Fig. 5 bei einer beliebig gewählten Teilchenzahl die höchste nach der Theorie besetzte Nebenquantenzahl *l*, so erkennt man, daß die Treppenkurve für diese Quantenzahl *stets* erst bei einer größeren als der gewählten Teilchenzahl „einsetzt“. Da nun im mittleren Bahndrehimpulsquadrat die Teilchen mit höchster Nebenquantenzahl das größte Gewicht besitzen, so wird dieser Mittelwert nach der statistischen Theorie im Kern für *alle* Teilchenzahlen zu groß ausfallen. Das steht im Einklang mit der von JENSEN und LUTTINGER für die Dichteverteilung 3 ermittelte „Randbreite“ von $1,8 \cdot 10^{-13}$ cm im Vergleich zu der hier ermittelten von $1,2 \cdot 10^{-13}$ cm. Dieser typisch statistische Fehler konnte von den Autoren an der Hülle nicht bemerkt werden, weil es in der Hülle Ordnungszahlbereiche gibt, in denen dieser durch die glatten theoretischen Kurven bedingte Fehler entgegengesetztes Vorzeichen hat, wie man an der Fig. 3 erkennt, und sich daher im Mittel über viele Ordnungszahlen auflieft. Daß die theoretischen Kurven für die Besetzungszahlen früher „einsetzen“ als die empirischen Treppenkurven, ist, wie an der Hülle ausführlich gezeigt wurde, ganz natürlich und braucht bei Betrachtung der Besetzungszahlen keinen Fehler in der Beurteilung der Ergebnisse nach sich zu ziehen, weil dieses Verhalten an den Kurven für die *Besetzungszahlen* klar zutage tritt, während es in die Mittelwertbildung in verwickelter Weise eingeht.

YANG [5] hat bei Betrachtung des „ersten Einsetzens“ eines bestimmten Bahndrehimpulses im Kern gefordert, daß die theoretischen

Kurven für die Besetzungszahlen der Neutronen und Protonen exakt übereinstimmen sollen, weil in den Kernen der Aufbau der Neutronen und Protonen fast gleich ist. Der Autor erfüllt diese Forderung bei einer Dichteverteilung nach Fall 3 mit dem Ansatz $b \sim R \sim A$. Mit einer solchen Verteilung lassen sich, wie schon erwähnt, die empirischen Besetzungszahlen nicht so gut für alle Kerne wiedergeben. Andererseits sind aber die theoretischen Unterschiede in den Besetzungszahlen für Neutronen und Protonen vernachlässigbar klein, wenn die „Randbreite“ vom Atomgewicht unabhängig angenommen wird, so daß es nicht notwendig ist, die YANGESche Forderung zu erfüllen, die eine „Randbreite“ proportional $A^{\frac{1}{2}}$ zur Folge hat¹.

Mittels Gl. (4) können anderweitig theoretisch gewonnene Dichteverteilungen auf Grund der aus ihnen folgenden Bahndrehimpulsverteilung beurteilt werden: Stimmen die Besetzungszahlen der Bahndrehimpulseigenwerte mit der Erfahrung überein, so sind keine weiteren Aussagen möglich, weil verschiedene Dichteverteilungen die gleichen Besetzungszahlen liefern können; geben sie hingegen keine gute Übereinstimmung, so kann man auf Mangel in der betreffenden Theorie schließen.

Eine erste Anwendung dieser Art ist in der Fig. 5 enthalten. GOMBÁS (10) hat nämlich eine Kerntheorie entwickelt (unter Verwendung YUKAWAscher Ortsabhängigkeit der Wechselwirkung), aus der für alle Kerne als Dichteverteilung praktisch eine GAUSS-Verteilung resultiert. Die Besetzungszahlen für eine solche Dichte stimmen aber nach Fig. 5 nicht mit der Erfahrung überein².

GOMBÁS' Begründung einer GAUSS-Verteilung und Ableitung einer fast konstanten Verteilung auf Grund des „ersten Einsetzens“ einer neuen Bahndrehimpulsquantenzahl im Kern (9) beruht auf dem SOMMERFELDSchen Verfahren (9), das für den Kern eine wesentlich schlechtere Näherung darstellt als für die Hülle, weil im Kern viel mehr Nebenquantenzahlen besetzt werden und daher die Treppenkurven viel flacher verlaufen als in der Hülle (s. §3).

Es wäre interessant, die Besetzungszahlen der Bahndrehimpulseigenwerte für die kürzlich von MITTELSAFT (11) mit einer nichtlinearen Mesongleichung berechnete Dichteverteilung zu ermitteln und mit den

¹ JENSEN und LUTTINGER verwenden bei der Berechnung des mittleren Bahndrehimpulsquadrates die Dichteverteilung 3 mit $b = \text{const}$; der Unterschied für Neutronen und Protonen ist dort nicht diskutiert, eine hier durchgeführte Rechnung ergab, daß er nach Größenordnung und Richtung mit der Erfahrung übereinstimmt.

² Wie mir Herr Professor GOMBÁS freundlicherweise brieflich mitgeteilt hat, liefern Wechselwirkungen, die die YUKAWAsche Singularität (7) vermeiden, Dichteverteilungen, die den bisher üblichen Vorstellungen entsprechen.

empirischen Werten zu vergleichen; die dazu nötigen Rechnungen sind jedoch ohne Hilfsmittel recht mühsam, so daß sie nicht durchgeführt wurden.

Herrn Professor LENZ möchte ich für das Interesse, das er der vorliegenden Arbeit gewidmet hat, und für fördernde Kritik während ihres Fortganges herzlich danken.

Literatur.

[1] HAXEL, O., J. H. D. JENSEN u. H. E. SUSS: *Ergebn. exakt. Naturw.* **26**, 244 (1952); dort befinden sich weitere Literaturangaben. — [2] KLINKENBERG, P. F. A.: *Rev. Mod. Phys.* **24**, 63 (1952). — [3] FERMI, E.: *Z. Physik* **49**, 550 (1928). — [4] YANG, L. M.: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **64**, 632 (1951). — [5] IWANENKO, D., i W. RODICHEW: *Dokl. Nauk SSSR* **70**, 605 (1951). — [6] GOMBÁS, P.: *Acta Phys. Hung.* **2**, 247 (1952). — [7] JENSEN, J. H. D., and J. M. LUTTINGER: *Phys. Rev.* **86**, 907 (1952). — [8] GOMBÁS, P.: *Acta Phys. Hung.* **1**, 285 (1952). — [9] SOMMERFELD, A.: *Atombau und Spektrallinien*, Pd. II, S. 690 ff. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1939. — [10] GOMBÁS, P.: *Acta Phys. Hung.* **1**, 329 (1952); **2**, 223 (1952). — *Nature, Lond.* **170**, 362 (1952). — *Ann. Physik* **10**, 251 (1952). — [11] MITTELSTAEDT, P.: *Z. Physik* **137**, 545 (1954).

Hamburg, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Ein Absorbermodell aus Wasserstoffatomen*.

Von

KURT JUST.

(Eingegangen am 11. Juni 1954.)

Im Anschluß an SÜSSMANN [2] soll die Selbstenergie in der quantenelektrodynamischen Fernwirkungstheorie von LUDWIG [1] untersucht werden, wobei SÜSSMANNs Absorbermodell durch eines aus Wasserstoffatomen ersetzt wird.

In der von LUDWIG [1] vorgeschlagenen Quantenelektrodynamik, die analog der klassischen Fernwirkungstheorie von WHITTIER und FEYNMAN [4] alle elektromagnetischen Erscheinungen durch *unmittelbare Wechselwirkung* erklären will, hat SÜSSMANN [2] die Ausstrahlung eines Atoms aus seiner Beeinflussung durch einen vollständigen „Absorber“ gedeutet und den Übergang zur üblichen Theorie des Lichtes vollzogen. Wollen wir das Problem der „Selbstenergie“ untersuchen, so müssen wir eine Vereinfachung von SÜSSMANN aufgeben, denn er konnte die Atome ersetzen durch Modelle mit je zwei Zuständen, weil es nur auf *reelle* Übergänge ankam. Hier spielen auch „*virtuelle*“ Übergänge eine Rolle, so daß wir das kontinuierliche Spektrum berücksichtigen müssen; daher besteht das einfachste Weltmodell aus gleichmäßig verteilten *Wasserstoffatomen*, und als „Projektorper“ in dem von ihnen gebildeten *Absorber* werden wir das „freie“ Elektron betrachten. Die Rechnungen stellen wir wie SÜSSMANN [2] für den *euklidischen* Raum dar, bringen aber nachträglich eine bei *endlichem Weltalter* notwendige Abänderung an.

Eine *Renormierung der Masse* läßt sich auf zwei Wegen durchführen: der eine ist besser zu begründen, jedoch nur beim *freien* Elektron anwendbar, während der andere auch *Emission* und *Absorption* liefert sowie den „*Lamb-shift*“ in der Näherung von BREIT [5]. Die Masse hängt sehr einfach vom „Absorberpotential“ ab, ist aber trotz eines für hohe Frequenzen verschwindenden Faktors *divergent*. Bei beobachtbaren Übergängen konnte das Problem des „negativen“ Spektrums noch nicht behandelt werden, denn eine *Leukotomie* würde wesentliche Vorteile der *Fernwirkungstheorie* beseitigen. Lassen wir daher alle Zustände negativer Energie unbeachtet, dann finden wir wie SÜSSMANN [2] die EINSTEINSchen Formeln. In diese geht aber dank der Fernwirkungsvorstellung der Zustand des ganzen Absorbers explizit ein, wir können also für diesen die Bedingung *statistisches Gleichgewichts* aufstellen, wobei sich die FERMISCHE Energieverteilung ergibt.

* Dissertation Berlin 1953 im Auszug.

§ 1. Die Feldgleichungen.

Als Grundlage diene die Gleichung:

$$\left(m_0 + \gamma_v \frac{\partial}{\partial x_v}\right) \psi = i \gamma_v (A_v + \tilde{A}_v) \psi, \quad (1)$$

worin A_v ein durch ψ definierter Ausdruck sei:

$$A_\mu(x) = \int d^4 x' \delta[(x - x')^2_v] j_\mu(x') \quad \text{mit} \quad j_\mu(x) = \alpha \bar{\psi}(x) \gamma_\mu \psi(x), \quad (2)$$

und neben diesem *Operator* das Potential \tilde{A}_v der Atomkerne als *Zahlenfunktion* eingeführt ist.

Dabei ist $c = \hbar = 1$ gesetzt (in § 7 auch $k = 1$ für BOLTZMANNs Konstante); und da wir nie die *Elementarladung* brauchen, sondern ihr *Quadrat* $\alpha = \frac{1}{137}$, wollen wir nur dies verwenden. A_v ist daher Produkt von „Ladung“ und Potential im üblichen Sinne, und zwar des *zeitsymmetrischen* $\frac{1}{2} (A^{\text{ret}} + A^{\text{av}})$, wie es in der klassischen Theorie von WHEELER und FEYNMAN [4] benutzt wurde. Aus m_0 wird durch eine „Renormierung“ die *beobachtbare Masse* m hervorgehen; eine „Renormierung der Ladung“ soll *nicht* untersucht werden.

Da $j_\mu(x)$ die Kontinuitätsgleichung erfüllt, ist auch A_v *divergenzfrei*, so daß die übliche „Nebenbedingung“ entfällt. Die *Eichtransformation* $A'_v = A_v + w_v$, $\psi' = \psi e^{i w}$ läßt (1) nur dann bestehen, wenn für w gilt:

$$w \psi = \psi w, \quad (3)$$

was nicht trivial ist, weil wir *keine* Vertauschbarkeit von A_v mit ψ voraussetzen dürfen.

Wie bei SÜSSMANN [2] sei jedes Elektron von den anderen räumlich getrennt, sonst aber frei oder an einen Wasserstoffkern gebunden. Dann gibt es eine Zerlegung $\psi = \sum_x \psi^x$, so daß an jedem Orte höchstens ein ψ^x von Null verschieden ist und daher (1) aufspaltet in

$$\left(m_0 + \gamma_v \frac{\partial}{\partial x_v}\right) \psi^x = i \gamma_v (A_v + \tilde{A}_v) \psi^x \quad (x = 1, 2, \dots) \quad (4)$$

Die Elektronen wirken also *nur von fern* aufeinander ein durch (2); und auch dies zerfällt in

$$A = \sum_x A^x \quad \text{mit} \quad A^x_\mu(x) = \int d^4 x' \delta[(x - x')^2_v] \bar{\psi}^x(x') \gamma_\mu \psi^x(x').$$

Beachten wir die schon von SÜSSMANN [2] benutzte Tatsache, daß das vom x -ten Elektron ausgehende Feld A^x *nicht auf dieses selbst* wirkt, so dürfen wir A_v in (4) ersetzen durch

$${}^x A = A - A^x;$$

und obwohl wir nicht darauf eingehen, läßt sich später zeigen, daß dieses von den *anderen* Elektronen erzeugte Feld mit ψ^x vertauschbar ist, auch

wenn dies fürs gesamte (2) nicht gelten sollte. Wir dürfen also die zur Eliminierung der longitudinalen Felder übliche Umeichung trotz (3) vornehmen; und daher geht (4) mit $\gamma_v = \beta(-i\vec{\alpha}, 1)$ über in:

$$\left(m_0 + \gamma_v \frac{\partial}{\partial x_v}\right) \psi^* = \beta(\vec{\alpha} \mathfrak{A}_\perp - \tilde{q}_x) \psi^*, \quad (5)$$

wobei \tilde{q}_x nur das COULOMBSche Potential des x -ten Atomkerns ist.

Wüßten wir die Wirkungsweise des transversalen Vektorpotentials \mathfrak{A}_\perp , dann wäre (5) als *lineare* Gleichung lösbar. \mathfrak{A}_\perp ist aber bestimmt durch die ψ^0 , wir müßten also diese geeignet ansetzen, mit ihnen \mathfrak{A}_\perp berechnen und verifizieren, daß sie (5) erfüllen. Doch können wir auch mit Annahmen über \mathfrak{A}_\perp beginnen, ψ^* aus (5) bestimmen und nachweisen, daß hiermit \mathfrak{A}_\perp die vermuteten Eigenschaften hat. Dies empfiehlt sich, da \mathfrak{A}_\perp im „Lichtvakuum“ der bisherigen Theorie *unabhängig* vom Materiefeld definiert ist.

Schreiben wir

$$\mathfrak{A}_\perp(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int d^3\mathbf{f} \left[\frac{\alpha}{K} \{ \tilde{a}_t e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r} - Kt)} + \tilde{a}_t^* e^{-i(\mathbf{f}\mathbf{r} - Kt)} \}, \right.$$

so war $K = |\mathbf{f}|$ und $(\mathbf{f} \tilde{a}_t) = 0$; und bezeichnen wir die zu \mathbf{f} senkrechten Komponenten von \tilde{a}_t mit $\tilde{a}_x(\mathbf{f})$ ($\alpha = 1, 2$), so galt:

$$[\tilde{a}_\alpha(\mathbf{f}), \tilde{a}_\beta^*(\mathbf{f}')]_- = \delta_{\alpha\beta} \delta^3(\mathbf{f} - \mathbf{f}'). \quad (6)$$

Im *isotropen* Strahlungsfeld ließen sich die *Erwartungswerte* der in (6) subtrahierten Operatoren schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \langle \tilde{a}_\alpha(\mathbf{f}) \tilde{a}_\beta^*(\mathbf{f}') \rangle &= \delta_{\alpha\beta} \delta^3(\mathbf{f} - \mathbf{f}') \mu_K^+ \\ \langle \tilde{a}_\beta^*(\mathbf{f}) \tilde{a}_x(\mathbf{f}') \rangle &= \delta_{\alpha\beta} \delta^3(\mathbf{f} - \mathbf{f}') \mu_K^- \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

und andere verschwinden in jedem Zustande mit wohlbestimmter Anzahl von „Lichtquanten“:

$$\langle \tilde{a}_x(\mathbf{f}) \tilde{a}_\beta(\mathbf{f}') \rangle = \langle \tilde{a}_x(\mathbf{f}) \rangle = 0.$$

Damit läßt sich die spektrale *Energiedichte* u_K erklären, und zwar wird im *isotropen* Strahlungsfelde

$$\mu_K^- = \mu_K^+ - 1 = \frac{\pi^2}{K^3} u_K. \quad (8)$$

Vorteilhafter ist die Entwicklung:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{A}_\perp(\mathbf{r}, t) &= \int d^4k e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r} - k_0 t)} a(k) \\ \text{mit} \quad a(k) &= \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\alpha}{K} \{ \tilde{a}_t \delta(K - k_0) + \tilde{a}_{-t}^* \delta(K + k_0) \} \right] \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

denn sind $a_x(k)$ die Komponenten des zu \mathbf{f} senkrechten $\mathbf{a}(k)$, so liefert (7):

$$\left. \begin{aligned} \langle a_\lambda^*(k) a_\tau(k') \rangle &= \delta_{\lambda\tau} \delta^4(k' - k) f(k) \\ f(k) &= \frac{\alpha}{(2\pi)^3} \frac{1}{K} \sum_{\pm} \delta(K \pm k_0) \mu_K^{\pm} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Alles dies wird auch die *Fernwirkungstheorie* liefern; nur müssen wir bei hohen Frequenzen (8) ersetzen durch die in § 5 beweisbare Näherung:

$$\lambda_K^- = \frac{3m}{K} \lambda_K^+ \quad \text{mit} \quad \lambda_K^{\pm} = \mu_K^+ \pm \mu_K^- \quad \text{für} \quad K \gg m. \quad (11)$$

Während der Erwartungswert von (9) verschwindet:

$$\langle \mathfrak{U}_\perp(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \mathbf{a}(k) \rangle = 0, \quad (12)$$

erhalten wir mit (10):

$$\langle \mathfrak{U}_\perp^2 \rangle = \sum_{r=1}^2 \delta_{rr} \int d^4 k f(k) = \frac{\alpha}{2\pi^2} \int_K d^3 \mathbf{f} (\mu_K^+ - \mu_K^-) = \frac{2\alpha}{\pi} \int_0^\infty K dK \lambda_K^+. \quad (13)$$

§ 2. Das freie Elektron.

Wir wollen (5) zunächst für $\hat{q} = 0$ lösen, also fürs „freie“ Elektron. Lassen wir die Atomnummer z fort und entwickeln:

$$\psi(x) = \int d^4 p e^{i p_\nu x_\nu} s(p), \quad (14)$$

so geht (5) mit (9) über in:

$$(m_0 + i \gamma_\nu q_\nu) s(q) = \int d^4 k \beta \alpha_\lambda a_\lambda(k) \int d^4 p \delta^4(p + k - q) s(p), \quad (15)$$

wobei α_λ über die beiden zu \mathbf{f} senkrechten Komponenten von $\vec{\alpha}$ zu summieren ist. Nun setzen wir:

$$s(p) = \overset{0}{s}(p) + \overset{1}{s}(p) + \overset{2}{s}(p) + \dots$$

und wollen (15) in *zweiter Näherung* lösen, also links $\overset{3}{s}(p)$ vernachlässigen und rechts auch $\overset{2}{s}(p)$.

Die verbleibenden Glieder setzen wir jedoch *anders als sonst*, wo man $\overset{0}{s}(p)$ als Lösung der *homogenen* Gleichung annimmt, wie folgt einander gleich:

$$(m_0 + i \gamma_\nu p_\nu) \overset{1}{s}(p) = \int d^4 k \beta \alpha_\lambda a_\lambda(k) \overset{0}{s}(p - k)$$

und

$$(m_0 + i \gamma_\nu p_\nu) [\overset{0}{s}(p) + \overset{2}{s}(p)] = \int d^4 k \beta \alpha_\lambda a_\lambda(k) \overset{1}{s}(p - k),$$

beim Eliminieren von $\overset{1}{s}(p)$ erhalten wir also:

$$(m_0 + i \gamma_\nu p_\nu) [\overset{0}{s}(p) - \overset{2}{s}(p)] = \int d^4 k \beta \alpha_\lambda a_\lambda(k) \frac{m_0 - i \gamma_\nu p'_\nu}{m_0^2 - p'^2} \int d^4 k' \beta \alpha_\mu a_\mu(k') \overset{0}{s}(p' - k')$$

mit

$$p' = p - k.$$

Darin teilen wir die rechte Seite so auf, daß wir zu Bestimmung von $\hat{s}^0(p)$ den Operator $a_\lambda(k) a_\mu(k')$ durch seinen Erwartungswert ersetzen, damit $\hat{s}^0(p)$ nur durch seine *Abweichungen* von diesem bestimmt wird. Beachten wir dabei (10) sowie $a^*(k) = a(-k)$ und schreiben $\gamma, p, -p$ ($-\vec{x}, \vec{p}, -\vec{p}$) dann folgt:

$$\beta(\beta m_0 + \vec{\alpha} \vec{p} - \omega - F_p) \hat{s}^0(p) = 0$$

mit

$$F_p = \int d^4 k f(-k) \frac{\alpha_\lambda [m_0 - i \gamma_\nu (p_\nu - k_\nu)] \beta \alpha_\lambda}{m_0^2 + (p_\nu - k_\nu)^2},$$

und die Ausrechnung des Integrals ergibt:

$$F_p = \sigma \left\{ \frac{1}{p^2} (P-1) (\vec{\alpha} \vec{p}) - \frac{1}{\omega} P \right\} \quad \text{mit} \quad P = \frac{\omega}{|\vec{p}|} \Re \Im \frac{|\vec{p}|}{\omega} \quad (16)$$

und

$$\sigma = \frac{1}{2} \Re^2.$$

also

$$(A \vec{\alpha} \vec{p} + \beta m_0 - E \omega) \hat{s}^0(p) = 0 \quad \text{mit} \quad A = 1 - \frac{\sigma}{p^2} (P-1) \quad \text{und} \quad E = 1 - \frac{\sigma}{\omega^2} P.$$

Die Bedingung $A^2 p^2 + m_0^2 - E^2 \omega^2 = 0$ für die Lösbarkeit dieser Gleichung lautet:

$$\omega^2 = p^2 + m_0^2 + 2\sigma,$$

wobei ein Glied mit σ^2 fortgelassen ist, weil wir bei den zu (16) führenden Rechnungen schon analoge Glieder vernachlässigen mußten. Somit können wir eine „beobachtbare“ Masse m definieren durch $m^2 = \omega^2 - p^2 = m_0^2 + 2\sigma$, die mit der „grundsätzlichen“ m_0 wie folgt zusammenhängt:

$$m^2 = m_0^2 + \langle \Re^2 \rangle. \quad (17)$$

Die nullte Näherung von (14) läßt sich wegen (16) wie die bekannte Lösung ohne jede Wechselwirkung schreiben:

$$\hat{\psi}^0(\mathbf{r}, t) = \int d^3 \mathbf{p} \sum_{s=1}^4 u_{\mathbf{p}}^s(\mathbf{r}) e^{-i \omega_{\mathbf{p}} t} c_{\mathbf{p}}^s,$$

wenn man in dem in $u_{\mathbf{p}}^s(\mathbf{r})$ enthaltenen Spinor die Matrix $\vec{\alpha} \vec{p}$ mit A und $\omega_{\mathbf{p}} = |\omega_{\mathbf{p}}^s|$ mit E multipliziert. Zur Vereinfachung wollen wir \mathbf{p} und \mathbf{r} durch n symbolisieren, so daß die Summation darüber sowohl die Impulsintegration als auch die Summation über Spin und Energievorzeichen vertreten muß:

$$\hat{\psi}^0(\mathbf{r}, t) = \sum_n u_n(\mathbf{r}) e^{-i \omega_n t} c_n. \quad (18)$$

Die raumzeitlich konstanten c_n sollen den Charakter von ψ als Operator im HILBERT Raum übernehmen, wir fordern daher:

$$[c_n^*, c_m]_+ = \delta_{nm} \quad \text{und} \quad [c_n, c_m]_+ = 0. \quad (19)$$

Treiben wir keine Löchertheorie und nehmen nur ein Gemisch der Eigenzustände mit den Wahrscheinlichkeiten w_n an, so lauten später gebrauchte Erwartungswerte:

$$\langle c_n^* c_m \rangle = \delta_{nm} \quad \text{und} \quad \langle c_n^* c_\nu c_m^* c_\mu \rangle = \delta_{\nu m} \delta_{\mu n} w_n, \quad (20)$$

wobei wir benutzt haben, daß die Anwendung zweier „Vernichtungsoperatoren“ c_n auf einen „Einelektronenvektor“ stets Null ergibt.

§ 3. Primär- und Sekundärströme.

Schreiben wir das erste Zusatzglied von ψ in einer zu (18) analogen Form:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n \hat{u}_n(\mathbf{r}) e^{-i\hat{\omega}_n t} \hat{c}_n(t), \quad (21)$$

so wird nach längeren Umformungen:

$$\hat{c}_n(t) = \int d^3\mathbf{r} \hat{u}_n^*(\mathbf{r}) e^{i\hat{\omega}_n t} \int d^4k \alpha_\lambda a_\lambda(k) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - k_0 t)} \sum_\mu \frac{u_\mu(\mathbf{r}) e^{-i\omega_\mu t} c_\mu}{\hat{\omega}_n - \omega_\mu - k_0}. \quad (22)$$

Dabei sollen $\hat{\omega}_n$ und $\hat{u}_n(\mathbf{r})$ aus ω_n und $u_n(\mathbf{r})$ hervorgehen durch $A \rightarrow 1$ und $E \rightarrow 1$ (zwar hätten wir auch (21) nach den $u_n(\mathbf{r})$ entwickeln können, dann wäre aber (22) nicht so einfach). Leiten wir nach der Zeit t ab, so wird wegen (9):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{c}_n(t) &= i \sum_\mu \langle n | \vec{\alpha} \mathfrak{A}_\perp | \mu \rangle e^{i(\hat{\omega}_n - \omega_\mu)t} c_\mu \\ \text{mit} \quad \langle n | F | \mu \rangle &= \int d^3\mathbf{r} \hat{u}_n^*(\mathbf{r}) F_\tau u_\mu(\mathbf{r}), \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

wie es sonst aus der DIRACschen Störungsrechnung folgt.

Gemäß (22) gelangt man zur „stationären“ Lösung des § 2, wenn man bei der Zeitintegration den Beitrag der unteren Grenze fortläßt; wir werden also andere Lösungen aus (23) erhalten durch Beachtung der jeweiligen unteren Zeitgrenze t_n . Verlangen wir dazu nach KÜMMEL [3]:

$$c_n(\mp\infty) = c_n^{in} \quad \text{für} \quad \omega_n \geq 0,$$

wobei wir in unserer Näherung c_n^{in} durch c_n ersetzen dürfen, so muß $\hat{c}_n(\mp\infty) = 0$ sein und daher $t_n = -\infty \cdot \text{sgn } \omega_n$; es wird also

$$\hat{c}_n(t) = \int d^4k \sum_\mu \langle n | \alpha_\lambda e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | \mu \rangle a_\lambda(k) e^{ixt} g_n(x) \cdot c_\mu \quad (24)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} g_n(x) &= i e^{-ixt} \int_{t_n}^t e^{ixt'} dt' = \frac{1}{x} + i\pi \delta(x) \cdot \text{sgn } (\omega_n) \\ \text{und} \quad x &= \hat{\omega}_n - \omega_\mu - k_0. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Drücken wir $\bar{\psi}$ durch $\psi^* = \bar{\psi} \beta$ aus, dann lautet der Raumteil der Stromdichte (2)^{II} in erster Näherung:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_0 + \mathbf{j}_1 \quad \text{mit} \quad \mathbf{j}_0 = \alpha \bar{\psi}^* \vec{\alpha} \psi \quad \text{und} \quad \mathbf{j}_1 = \alpha \bar{\psi}^* \vec{\alpha} \bar{\psi} + (*),$$

wobei (*) hier wie künftig der zum voranstehenden Ausdruck konjugierte sein soll. Mit (18) wird also der Primärstrom:

$$\mathbf{j}_0(\mathbf{r}, t) = \alpha \sum_n \sum_{\nu} u_n^*(\mathbf{r}) \vec{\alpha} u_{\nu}(\mathbf{r}) e^{i\omega_{\nu} t} c_n^* c_{\nu} \quad \text{mit} \quad \omega_{\nu} = \omega_n - \omega_{\nu}, \quad (26)$$

für den Sekundärstrom erhalten wir mit (24):

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{j}_1(\mathbf{r}, t) = \alpha \sum_n \sum_{\nu} u_n^*(\mathbf{r}) \vec{\alpha} \bar{u}_{\nu}(\mathbf{r}) \int d^4 k \sum_l \langle \nu | \alpha_{\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | l \rangle \times \\ \times a_{\lambda}(k) e^{i(\omega_n t - k_0 t)} g_{\nu}(\omega_{\nu} - \omega_l - k_0) c_n^* c_l + (*) \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

und nun wollen wir die Felder \mathfrak{A} und \mathfrak{A} berechnen, die von diesen erzeugt werden. Dazu beachten wir, daß (18) nur der Anteil eines einzigen Elektrons an ψ ist, also ausführlicher lauten muß:

$$\bar{\psi}^x(\mathbf{r}, t) = \sum_n u_n^x(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} c_n^x; \quad (28)$$

wegen der räumlichen Trennung der Elektronen sind aber die Operatoren c_n^x des einen mit denen der anderen „vertauschbar“, so daß wir (19) erweitern müssen zu

$$c_n^* c_m^x = \delta_{n,m} \delta_{\nu,\nu'}.$$

Damit ist der Aufbau des ganzen HILBERT-Raumes möglich, doch brauchen wir nur einfache Erweiterungen von (20):

$$\langle c_n^* c_m^x \rangle = \delta_{n,m} \cdot w_n^x \quad \text{und} \quad \langle c_n^* c_{\nu}^x c_m^* c_{\mu}^x \rangle = \delta_{n,m} \cdot \delta_{\nu,\mu} \cdot w_n^x, \quad (29)$$

wobei w_n^x die Wahrscheinlichkeit dafür ist, das x -te Atom im n -ten Zustand vorzufinden.

Führen wir in (26) die Atomnummer x ein, so ergibt sich wegen (2) als Primärfeld des x -ten Atoms:

$$\mathfrak{A}^0(\mathbf{r}, t) = \frac{\alpha}{2} \int \frac{d^3 \mathbf{r}'}{r - r'} \sum_n \sum_{\nu} u_n^{*x}(\mathbf{r}') \vec{\alpha} u_{\nu}^x(\mathbf{r}') c_n^* c_{\nu} \sum_{\lambda} e^{i\omega_{\nu} t} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (30)$$

wobei wir mit $\delta(\xi^2 - r^2) = \frac{1}{2r} \sum_{\pm} \delta(\xi \pm r)$ die Integration über $\lambda_0 = t'$ ausführen konnten. Da die Eigenfunktionen des Atoms nur nahe seines Schwerpunktes \mathbf{r}_x merklich von Null verschieden sind, können wir den Nenner durch $r_x = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_x|$ ersetzen und den Exponenten entwickeln bis

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = r_x - \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{r}'_x \quad \text{mit} \quad c_x = \frac{1}{r_x} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_x) \quad \text{und} \quad \mathbf{r}'_x = \mathbf{r}' - \mathbf{r}_x. \quad (31)$$

Somit erhalten wir aus (30), wenn wir den *Transversalteil* nehmen und über die Atome summieren, das *Primärfeld*:

$$\mathfrak{A}_{\perp}^0(\mathbf{r}, t) = \frac{\alpha}{2} \sum_{\kappa} \frac{1}{r_{\kappa}} \sum_n \sum_{\mathbf{r}} c_n^{*\kappa} c_{\mathbf{r}}^{\kappa} \sum_{\mathbf{r}_\kappa} (n | \alpha_{\perp} | e^{i(\omega_n - \omega_{\mathbf{r}})t \pm i\mathbf{r}_\kappa \cdot \mathbf{r}_\kappa} | \mathbf{r} \rangle^{\kappa} e^{i\omega_{n\mathbf{r}}(t \mp r_{\kappa})} \quad (32)$$

mit den zu (23)^{II} analogen

$$(n | F | \mathbf{r})^{\kappa} = \int d^3\mathbf{r} u_n^{*\kappa}(\mathbf{r}) F_{\mathbf{r}} u_{\mathbf{r}}^{\kappa}(\mathbf{r});$$

und verfahren wir entsprechend mit (27), so ergibt sich das *Sekundärfeld* des Absorbers:

$$\mathfrak{A}_{\perp}^1(\mathbf{r}, t) = \left. \begin{aligned} & \frac{\alpha}{2} \sum_{\kappa} \frac{1}{r_{\kappa}} \sum_n \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}_\kappa} (n | \alpha_{\perp} | e^{i(\omega_n - \omega_{\mathbf{r}} - \omega_{\mathbf{r}_\kappa})t \pm i\mathbf{r}_\kappa \cdot \mathbf{r}_\kappa} | \mathbf{r} \rangle^{\kappa} \sum_l c_n^{*\kappa} c_l^{\kappa} \times \\ & \times \int d^4k a_{\lambda}(k) \langle \mathbf{r} | \alpha_{\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | l \rangle^{\kappa} e^{i(\omega_{n\mathbf{r}} - k_0)(t \pm r_{\kappa})} g_{\nu}(\omega_{\nu} - \omega_l - k_0) + (*) \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

wobei wir im Matrixelement k_0 durch $\omega_{\nu} - \omega_l$ ersetzt haben, weil (25) nur bei $\kappa \approx 0$ wesentliche Beiträge liefert.

§ 4. Kugelwellen im Absorber.

Bei der in Anlehnung an SÜSSMANN [2] erfolgenden „Absorberrechnung“ wollen wir das Feld \mathfrak{A}_{\perp} bestimmen, das aus dem „primären“ \mathfrak{A}_{\perp}^0 entsteht durch die in den Atomen induzierten „Sekundärströme“. Statt (32) verwenden wir aber einen vereinfachten Ausdruck, nämlich eine *Kugelwelle* der Frequenz ω mit einem *retardierten* und einem *avancierten* Anteil. Legen wir den Ursprung $\mathbf{r} = 0$ in ihr Zentrum und kennzeichnen die Winkelabhängigkeit durch $P_{\pm}(\vartheta, q)$, so läßt sich schreiben:

$$\mathfrak{A}_{\perp}^0(\mathbf{r}, t) = \frac{n}{r} \sum_{\pm} P_{\pm}(\vartheta, q) \sum_{\omega} e^{i\omega(t \pm r)} \text{ mit } \sum_{\omega} f(\omega) = f(\omega) + f(-\omega). \quad (34)$$

Darin ist \mathbf{n} ein zu \mathbf{r} senkrechter Einheitsvektor, und \sum_{ω} bewirkt, daß \mathfrak{A}_{\perp} bei reellen P_{\pm} reell ist. Wir werden zeigen, daß sich das *Gesamtfeld* wie das primäre (34) darstellen läßt mit zwei Funktionen $R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r})$, nämlich:

$$\mathfrak{A}_{\perp}(\mathbf{r}, t) = \frac{n}{r} \sum_{\pm} P_{\pm}(\vartheta, q) \sum_{\omega} R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}) e^{i\omega(t \pm r)}, \quad (35)$$

denn darin werden wir $R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r})$ so bestimmen können, daß $R_{\omega}^{*} = R_{-\omega}$, also auch \mathfrak{A}_{\perp} reell wird. Bleiben wir innerhalb eines vom Ursprung weit entfernten Atoms, dann läßt sich (35) mit einer zu (31) analogen Entwicklung schreiben:

$$\mathfrak{A}_{\perp}(\mathbf{r}, t) = \frac{n}{r_{\kappa}} \sum_{\pm} P_{\pm}(\vartheta_{\kappa}, q_{\kappa}) \sum_{\omega} R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}_{\kappa}) e^{i\omega(t \pm (r_{\kappa} \pm \mathbf{c}_{\kappa} \cdot \mathbf{r}_{\kappa}))} \left. \begin{aligned} & \text{für } |\mathbf{r}'_{\kappa}| \ll r_{\kappa} = |\mathbf{r}_{\kappa}|, \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

wobei \mathbf{r}_{κ} der Schwerpunkt des Atoms, $\mathbf{c}_{\kappa} = \frac{\mathbf{r}_{\kappa}}{r_{\kappa}}$ und $\mathbf{r}'_{\kappa} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa}$ ist.

In (33) aber sei der Aufpunkt künftig \mathbf{r}_0 , sein Abstand von \mathbf{r}_κ demnach $r_{0\kappa}$, der zugehörige Einheitsvektor $\mathbf{e}_{0\kappa} = \frac{1}{r_{0\kappa}} (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_\kappa)$; und schreiben wir abkürzend:

$$(n|e|\nu)^* = (n|\tilde{\alpha} e^{i(\omega_n - \omega_\nu)} \mathbf{e} \mathbf{r}_\kappa|\nu)^*, \quad (37)$$

(Reihenfolge von ω_n und ω_ν zu beachten, so wird

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_\perp(\mathbf{r}_0, t) = & \frac{\alpha}{2} \sum_{\kappa} \sum_{\nu} \frac{1}{r_{0\kappa}} \sum_n \sum_l |n\rangle \langle \nu| = \mathbf{e}_{0\kappa} \cdot \mathbf{r}_\kappa \sum_l \mathbf{e}_n^{*\nu} \mathbf{e}_l^\nu \\ & \times \int d^4 k \, a_\lambda(k) \langle \nu | \alpha_\lambda e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | l \rangle^* e^{i(\omega_n - k_0)(t \pm r_{0\kappa})} g_\nu(\omega_\nu - \omega_l - k_0) + (*). \end{aligned}$$

Das darin enthaltene Feld (9) ersetzen wir sinngemäß durch (36), die Operatoren $\mathbf{e}_n^{*\nu} \mathbf{e}_l^\nu$ durch ihre Erwartungswerte (26) und ω im Matrixelement durch $\omega_l - \omega_n$, so daß wir nochmals (37) benutzen können und finden:

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_\perp(\mathbf{r}_0, t) = & \frac{\alpha}{2} \sum_{\kappa} \sum_{\nu} \frac{1}{r_{0\kappa}} \sum_n \sum_l |n\rangle \langle \nu| = \mathbf{e}_{0\kappa} \cdot \mathbf{r}_\kappa \sum_l P_\pm(\partial, q) \times \\ & \times \sum_m R_m(r) n_\kappa \langle \nu | \frac{1}{r} \mathbf{e}_\lambda | n \rangle \mathbf{e}_\lambda e^{i(\omega_n - \omega_\nu)(t \pm r)} g_\nu(\omega_\nu - \omega_n - \omega) + (*), \end{aligned}$$

wobei \pm die avancierten und retardierten Anteile des Sekundärfeldes unterscheidet und $\frac{1}{r}$ die von (35). Nehmen wir an, daß die α_κ bei allen Atomen dieselben sind, so können wir \sum_κ ersetzen durch ein Integral. Ist dabei N die *Atomdichte*, so wird:

$$\sum_{\kappa} \dots = \int d^3 \mathbf{r}_\kappa N \dots = N \int_0^\infty r_\kappa^2 dr_\kappa \int_{-1}^1 d\zeta_\kappa \int_0^{2\pi} d\varphi_\kappa \dots;$$

statt $\zeta_\kappa = \cos \vartheta_\kappa$ wollen wir jedoch den Abstand $r' = r_{0\kappa}$ zwischen Sekundäratom und Aufpunkt verwenden, denn damit erhalten wir:

$$\sum_{\kappa} \frac{1}{r_\kappa r_{0\kappa}} \dots = \frac{N}{r_0} \int_0^\infty \frac{r_\kappa + r_0}{r_\kappa - r_0} dr_\kappa \int_0^{2\pi} d\varphi_\kappa \dots \quad \text{mit} \quad r_0 = |\mathbf{r}_0|, \quad r' = |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_\kappa|.$$

Setzen wir noch $\mathbf{e}_{0\kappa} = \mathbf{e}$ und lassen sonst die Atomnummern fort, so wird

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_\perp(\mathbf{r}_0, t) = & \frac{\alpha}{2r_0} N \sum_n \omega_n \int_0^\infty dr \sum_\omega \sum_l R_\omega^\pm(r) e^{i\omega(t \pm r)} \times \\ & \times \sum_n \sum_\nu g_\nu(\omega_\nu - \omega_n + \omega) J + (*) \end{aligned}$$

mit

$$J = \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}^{r+r_0} d\mathbf{r}' \sum_\pm e^{\pm i\omega r'} (n|\mp \mathbf{e}'|\nu)_\perp \cdot n_\lambda \langle \nu | \frac{1}{r} \mathbf{e} | n \rangle_\lambda \int_0^{2\pi} d\varphi P_\pm(\vartheta, \varphi).$$

Sind die Matrixelemente und die $P_\pm(\partial, q)$ so wenig mit ∂ veränderlich, daß wir über $e^{\pm i\omega r'}$ partiell integrieren und den Rest vernachlässigen

dürfen, und beachten wir die aus (32) ersichtliche Tatsache, daß die *Winkelverteilung* der retardierten und avancierten Primärstrahlung zueinander *spiegelbildlich*:

$$P_{\pm}(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) = P_{\mp}(\vartheta, \varphi),$$

so dürfen wir schreiben:

$$P_{\pm}(0, \cdot) = P_{\mp}(\pi, \cdot) = P_{\pm}$$

und damit:

$$J = \frac{1}{i\omega} \sum_{\lambda} \left(n_{\lambda} \pm e' | \mathbf{r}_{\lambda} \rangle \cdot \langle \mathbf{n}_{\lambda} | \mathbf{r}_{\lambda} \rangle \pm e | n_{\lambda} \rangle \right) \left[P_{\pm} e^{i\omega(r - r_0)} \pm P_{\mp} e^{i\omega(r + r_0)} \right] \cdot 2\pi.$$

So tragen nur die Atome zur Sekundärstrahlung bei, die mit der Quelle der Primärstrahlung und dem Aufpunkt \mathbf{r}_0 auf einer Geraden liegen, und das Integral über r spaltet auf in drei, die sich durch die Lage des *Sekundäratoms* S unterscheiden:

$$\begin{array}{c} S_1 \qquad \qquad \qquad S_2 \qquad \qquad \qquad S_3 \\ \hline \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad \qquad r_0 \qquad \qquad \qquad | \end{array} \quad (38)$$

Lassen wir Glieder fort, die bei der Integration oszillieren, so wird:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}_{\perp}(\mathbf{r}_0, t) = & \frac{\alpha\pi}{i r_0} N \sum_n w_n \sum_{\omega} \frac{1}{\omega} \sum_v g_v (\omega_v^0 - \omega_n + \omega) \times \\ & \left(\int_0^{\infty} Z_1 + \int_0^{\infty} Z_2 + \int_{r_0}^{\infty} Z_3 \right) dr \quad (*) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{\pm} (\pm P_{\pm}) R_{\omega}^{\mp}(\mathbf{r}) e^{i\omega(t \pm r_0)} (n | \pm e | \mathbf{v} \rangle_{\perp} \cdot \langle \mathbf{v} | \pm e | n \rangle_{\lambda} n_{\lambda} \\ Z_2 &= \sum_{\pm} (\mp P_{\pm}) R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}) e^{i\omega(t \pm r_0)} (n | \mp e | \mathbf{v} \rangle_{\perp} \cdot \langle \mathbf{v} | \mp e | n \rangle_{\lambda} n_{\lambda} \\ Z_3 &= \sum_{\pm} (\pm P_{\pm}) R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}) e^{i\omega(t \pm r_0)} (n | \mp e | \mathbf{v} \rangle_{\perp} \cdot \langle \mathbf{v} | \mp e | n \rangle_{\lambda} n_{\lambda}, \end{aligned}$$

wobei e' je nach der Lage in (38) durch e oder $-e$ ersetzt ist.

Gemäß (37) sind nun überall beide Matrixelemente zueinander konjugiert, und daher liefert eine Mittelung über die Orientierungen der Atome:

$$\overline{(n | \pm e | \mathbf{v} \rangle_{\perp} \cdot \langle \mathbf{v} | \mp e | n \rangle_{\lambda} n_{\lambda}} = \frac{1}{2} n \cdot |(n | \pm e | \mathbf{v} \rangle_{\perp}|^2.$$

In §7 werden wir erkennen, daß w_n im Gleichgewichtsfall nur von ω_n abhängt: $w_n = w(\omega_n)$, also können wir die Summation über entartete $u_n(\mathbf{r})$ vorwegnehmen; und weil dadurch die Richtung von e gleichgültig wird, dürfen wir schreiben:

$$\langle \omega | \omega' \rangle d\omega d\omega' = \sum_{\omega_n = \omega} \sum_{\omega_p = \omega'} |(n | \pm e | \mathbf{v} \rangle_{\perp}|^2 \quad (39)$$

und daher

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{U}_{\perp}(\mathbf{r}_0, t) &= \frac{n}{r_0} \sum_{\omega} \chi_{\omega} \sum_{\pm} (\pm P_{\pm}) e^{i\omega(t \pm r_0)} I_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}_0) + (*) \\ \text{mit} \quad I_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \left\{ \int_0^{\infty} R_{\omega}^{\mp}(\mathbf{r}') - \int_0^r R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}') + \int_r^{\infty} R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r}' \\ \text{und} \quad \chi_{\omega} &= \frac{\alpha\pi}{i\omega} N \int d\omega_n w(\omega_n) \int d\tilde{\omega}_r g_r(\tilde{\omega}_r - \omega_n + \omega) (\omega_n | \tilde{\omega}_r \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Wegen $R_{\omega}^* - R_{-\omega}$ ist auch $I_{\omega}^* - I_{-\omega}$; schreiben wir also (*) ausführlicher und beachten die durch \sum_{ω} bewirkte Symmetrie in ω , so wird:

$$\mathfrak{U}_{\perp}(\mathbf{r}_0, t) = \frac{n}{r_0} \sum_{\omega} (\chi_{\omega} + \chi_{-\omega}^*) \sum_{\pm} (\pm P_{\pm}) e^{i\omega(t \pm r_0)} I_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}_0). \quad (41)$$

Andererseits lautet die am selben Aufpunkt bestimmte Differenz des Gesamtfeldes (35) und des primären (34):

$$\mathfrak{U}_{\perp}(\mathbf{r}_0, t) - \mathfrak{U}_{\perp}(\mathbf{r}_0, t) = \frac{n}{r_0} \sum_{\omega} P_{\pm} \sum_{\omega} [R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}_0) - 1] e^{i\omega(t \pm r_0)};$$

und da dies für alle t und r_0 mit (41) übereinstimmen muß, dürfen wir die Koeffizienten von $e^{i\omega(t \pm r_0)}$ und $e^{-i\omega(t \pm r_0)}$ einzeln vergleichen, also $\sum_{\omega} \sum_{\pm}$ weglassen:

$$P_{\pm} [R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}_0) - 1] = \pm P_{\pm} (\chi_{\omega} + \chi_{-\omega}^*) I_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}_0).$$

Mit

$$\left. \begin{aligned} \eta_{\omega} &= -\chi_{\omega} - \chi_{-\omega}^* = \frac{i}{\omega} \alpha\pi N \int d\omega' w(\omega') \int d\omega_r (\omega' | \omega_r \rangle \times \\ &\quad \times [g_r(\omega_r - \omega' + \omega) + g_r^*(\omega_r - \omega' - \omega)] \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

erhalten wir so die Bedingung:

$$R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}) = 1 \mp \eta_{\omega} I_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}),$$

wegen (40) also

$$R_{\omega}^{\pm}(\mathbf{r}) = R_{\omega}^{\pm}(0) e^{\pm \eta_{\omega} r} \quad \text{mit} \quad R_{\omega}^+(0) + R_{\omega}^-(0) = 2 \quad \text{und} \quad R_{\omega}^+ \sim R_{-\omega}^-, \quad (43)$$

und wegen (25) zerfällt (42) in

$$\left. \begin{aligned} \eta_{\omega} &= \gamma_{\omega} + i\varepsilon_{\omega} \\ \text{mit} \quad \varepsilon_{\omega} &= \frac{2}{\omega} \alpha\pi N \int d\omega' w(\omega') \int d\tilde{\omega} (\omega' | \tilde{\omega} \rangle \frac{\tilde{\omega} - \omega'}{(\tilde{\omega} - \omega')^2 - \omega^2} \\ \text{und} \quad \gamma_{\omega} &= \frac{\alpha}{\omega} \pi^2 N \int d\omega' w(\omega') \int d\tilde{\omega} (\omega' | \tilde{\omega} \rangle \times \\ &\quad \times [\delta(\tilde{\omega} - \omega' - \omega) - \delta(\tilde{\omega} - \omega' + \omega)] \operatorname{sgn} \tilde{\omega}. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Daraus erkennen wir $\eta_{\omega}^* = \eta_{-\omega}$, so daß tatsächlich $R_{\omega}^* = R_{-\omega}$ ist; und benutzen wir die später beweisbare Tatsache, daß γ_{ω} stets positiv ist, so folgt aus (43):

$$R_{\omega}^+(r) \equiv 0 \quad \text{und} \quad R_{\omega}^-(r) = 2e^{-i\varepsilon_{\omega}r - \gamma_{\omega}r}. \quad (45)$$

Im Gesamtfeld *verschwindet* demnach der *avancierte* Anteil gänzlich, während der *retardierte* anfangs doppelt so groß ist wie im primären, dann aber wie $e^{-i\varepsilon_{\omega}r}$ *gedämpft* ist und eine Dispersion durch $e^{-i\varepsilon_{\omega}r}$ erfährt.

Die Rechnung läßt sich auch durchführen, wenn N und $w(\omega)$ und daher (42) ein wenig veränderlich sind, denn (45) lautet dann:

$$R_{\omega}^-(\mathbf{r}, t) = 2e^{-\Gamma_{\omega}(\mathbf{r}, t)} \quad \text{mit} \quad \Gamma_{\omega}(\mathbf{r}, t) = \int_0^t d|\mathbf{r}'| \eta_{\omega}(\mathbf{r}', t - |\mathbf{r}'|),$$

während bei starkerer Schwankung von $\eta_{\omega}(\mathbf{r}, t)$ die Hilfsmittel der *Beugungstheorie* gebraucht würden.

§ 5. Das Absorberfeld.

Wir verwandeln das Primärfeld (32), von dem (34) nur ein Anteil war, durch (45) in das Gesamtfeld:

$$\mathfrak{A}_{\perp}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\kappa} \frac{\alpha}{r_{\kappa}} \sum_n \sum_{\nu} c_n^{*\kappa} c_{\nu}^{\kappa} (n | e | \nu)_{\perp} e^{i\omega_{n\nu}t - i\omega_{n\nu} - \varepsilon_{n\nu}} r_{\kappa} - i\gamma_{n\nu} r_{\kappa}, \quad (46)$$

wobei analog zu (37) geschrieben ist:

$$\int d^3\mathbf{r} u_n^{*\kappa}(\mathbf{r}) \alpha_{\perp} e^{i\omega_{n\nu}t} u_{\nu}^{\kappa}(\mathbf{r}) = (n | e | \nu)_{\perp} \quad (47)$$

sowie $\varepsilon_{n\nu} = \varepsilon_{n\nu}$ und $\gamma_{n\nu} = \gamma_{n\nu}$. Wollen wir (46) wie (9) darstellen, so wird nach einigen Umformungen:

$$a_{\perp}(k) = \frac{\alpha}{(2\pi)^3} \sum_{\kappa} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\kappa}} \sum_n \sum_{\nu} c_n^{*\kappa} c_{\nu}^{\kappa} \delta(k_0 - \omega_{n\nu}) I_{\perp}^{n\nu}(k) \quad (48)$$

mit

$$I_{\perp}^{n\nu}(k) = \int \frac{d^3\mathbf{r}}{r} e^{-[i\gamma_{k_0} + i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{e} - k_0 - \varepsilon_{k_0})]r} (n | e | \nu)_{\perp},$$

weil aber $\mathbf{e} = \frac{1}{r} \mathbf{r}$ auch in (47) enthalten ist, läßt sich die nötige Winkelintegration *nicht* ausführen. Sie wird jedoch bei $\gamma_{\kappa} \ll K$ nur dann größere Werte liefern, wenn $k_0 - \varepsilon_{k_0} = |\mathbf{k}|$ ist, bei Vernachlässigung der Dispersion also $k_0^2 = \mathbf{k}^2$. Nehmen wir ferner an, daß es in den hier gebrauchten Integralen aufs genauere Verhalten bei $k_0^2 = \mathbf{k}^2$ nicht ankommt, so darf man vermuten, daß in (9) die δ -Funktionen berechtigt sind; und nach strengeren Untersuchungen, die hier zu weit führen würden, läßt sich dies durch Residuenrechnung bestätigen. Gemäß (29) lautet der Erwartungswert von (48):

$$\langle a_{\perp}(k) \rangle = \frac{\alpha}{(2\pi)^3} \sum_{\kappa} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\kappa}} \delta(k_0) \sum_n \omega_n \int \frac{d^3\mathbf{r}}{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (n | e | n)_{\perp}, \quad (49)$$

wegen (47) enthält er also den Faktor

$$\int d^3r u_n^*(\mathbf{r}) \alpha_{\perp} u_n(\mathbf{r}) = 0,$$

denn die u_n sollen nur im diskreten Spektrum merkliche Werte haben und dort darf $(n|\alpha_{\perp}|\nu) = i\omega_n (n|\mathbf{r}|\nu)$ gesetzt werden, so daß (49) verschwindet und daher (12) auch hier bewiesen ist.

Aus (48) bilden wir mit Hilfe von (29) den Erwartungswert

$$\langle a_{\lambda}^*(k) a_{\tau}(k') \rangle = \frac{\alpha^2}{(2\pi)^3} N \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta(k_0 - k'_0) \times \left. \begin{aligned} &\times \sum_n w_n \sum_{\nu} \delta(\omega_{n\nu} - k_0) I_{\lambda}^{n\nu}(-k) I_{\tau}^{n\nu}(k'), \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

wobei statt der Summation über die Atome die räumliche Integration mit der Dichte N ausgeführt wurde. Der Faktor $\delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ in (10) bleibt daher berechtigt; und bei $\tau = \lambda$ verschwindet $I_{\lambda}^{n\nu}(-k) I_{\tau}^{n\nu}(k)$ durch die in \sum_n und \sum_{ν} enthaltenen Spinsummationen, in (10) ist also auch $\delta_{\lambda\tau}$ richtig. Da somit alle neben den μ_K in (10) stehenden Faktoren gerechtfertigt sind, müßten wir diese von (50) *alspalteln*, was aber wegen des Winkelintegrals *unmöglich* ist. Summieren wir statt dessen über $\tau = \lambda = 1, 2$ und integrieren über $d^4k' d^4k$, bilden also $K = \int d^4k' \int d^4k a_{\tau}^*(\mathbf{k}) a_{\tau}(\mathbf{k}')$, so lassen sich beide Integrationen ausführen und liefern:

$$K = \alpha^2 N \sum_n w_n \sum_{\nu} \delta(\omega_{n\nu} + k_0) \int \frac{d^3r}{r^2} e^{-2i\gamma_{n\nu}r} |(n|\mathbf{e}|\nu)_{\perp}|^2,$$

während wir aus (10) erhalten:

$$K = 2 \int d^3k f(k) = \frac{2}{\pi} \alpha K \mu_K^{\mp} \quad \text{für} \quad k_0 = \pm K \gtrless 0.$$

Beim Vergleich folgt also *eindeutig*:

$$\frac{2}{\pi} \alpha K \mu_K^{\mp} = \alpha^2 N \int d\omega w(\omega) \int d\omega' (\omega|\omega') \delta(\omega' - \omega \pm K) \cdot 2\pi W_K$$

mit

$$2\pi W_K = \int_{r^2} d^3r e^{-2i\gamma_K r},$$

wobei $(\omega|\omega')$ analog zu (39) definiert ist, um die *richtungsabhängigen* $|(n|\mathbf{e}|\nu)_{\perp}|^2$ zu einem fürs Raumintegral konstanten Ausdruck zu vereinigen; es wird also:

$$\begin{aligned} \mu_K^{\pm} &= W_K \zeta_K^{\pm} \quad \text{mit} \quad W_K = 2 \int_0^{\tau} dr e^{-2i\gamma_K r} \\ \text{und} \quad \zeta_K^{\pm} &= \frac{\alpha}{K} \pi^2 N \int d\omega w(\omega) \int d\omega' (\omega|\omega') \delta(\omega - \omega' \pm K), \end{aligned} \quad (51)$$

das Integral dürfen wir aber im Falle *endlichen Weltalters* τ nicht etwa bis $r = \infty$ erstrecken, weil die *retardierte* Strahlung nicht von weiter als $r = \tau$ herrühren kann. Daß diese Annahme nicht im Widerspruch steht

zu (45), läßt sich plausibel machen durch Betrachtungen, die hier zu weit führen würden, zumal sie annähernd dasselbe liefern, nämlich

$$\mu_K^\pm = \frac{1}{\gamma_K} (1 - e^{-2\gamma_K \tau}) \zeta_K^\pm.$$

Betrachten wir ζ_K bei sehr hoher Frequenz, so dürfen wir die Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums durch die des *freien* Elektrons ersetzen, und die dennoch umständliche Rechnung ergibt:

$$\zeta_K^\pm = \frac{1}{4K} \left(1 \pm \frac{3m}{K} \right) \frac{K_0}{\tau} \quad \text{mit} \quad K_0 = \frac{\pi \alpha}{3m} (2\alpha)^5 N_1 \tau \quad \text{für} \quad K \gg m,$$

wobei N_1 die Dichte der Wasserstoffatome im *Grundzustand* ist, während die angeregten verschwindend kleine Beiträge liefern. Für (44) erhalten wir in gleicher Näherung:

$$\gamma_K = \zeta_K^+ - \zeta_K^- = \frac{K_0}{2K} \frac{1}{\tau} \quad \text{für} \quad K \gg m$$

und daher:

$$\lambda_K^+ = \mu_K^+ + \mu_K^- = 1 - e^{-\frac{K_0}{K}} \quad \text{und} \quad \lambda_K^- = \mu_K^+ - \mu_K^- = \frac{3m}{K} \lambda_K^+ \quad \text{für} \quad K \gg m,$$

so daß (11) bewiesen ist. Jedoch folgt außerdem $\lim_{K \rightarrow \infty} (K \lambda_K^-) = K_0 \neq 0$, das gemäß (17) für die *Selbstenergie* maßgebende Integral (13) ist also trotz des durch die Endlichkeit von $K_0 \sim \tau$ bedingten Faktors $\lambda_K^\pm \rightarrow \frac{K_0}{K}$ *linear divergent*. Daran ändert sich auch nichts, wenn wir in (51) bei hohen Frequenzen die *Mitbewegung* der Atomkerne beachten; denn die größten Beiträge rühren gerade von solchen Matrixelementen her, in denen der an den Kern übertragene Impuls klein ist. Betrachten wir (44) und (51) bei kleinem K , so folgt nach längeren Überlegungen:

$$\gamma_K = \zeta_K^+ - \zeta_K^- > 0 \quad \text{und} \quad \mu_K^+ - \mu_K^- = 1 \quad \text{für} \quad K < 2m,$$

so daß $\gamma_K > 0$ überall bestätigt ist. Ferner kann bei niedrigen Frequenzen auch hier μ_K^+ und μ_K^- durch eine *einzig*e Funktion ausgedrückt werden; und sogar (6) läßt sich bei $K < 2m$ aus der Fernwirkungsdarstellung (48) gewinnen, doch hat dies schon SÜSSMANN [2] gezeigt.

§6. Gebundene Elektronen.

Wie haben wir (5) zu lösen, wenn das COULOMB-Potential $\tilde{\varphi}$ des *Atomkerns* zu beachten ist, also (14) nicht zum Ziele führt? Ohne Atomnummer läßt sich (5) schreiben:

$$\left. \begin{aligned} (H - i \frac{\partial}{\partial t}) \psi &= (\vec{x} \mathcal{A}_\perp + \beta \Delta m) \psi \\ \text{mit} \quad H &= \frac{\vec{x}}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \beta m + \tilde{\varphi} \quad \text{und} \quad \Delta m = m - m_0. \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

Obwohl wir bei (16) erkannt haben, daß bei Beachtung des „Hauptanteils“ der Wechselwirkung die Invarianz von $\omega^2 - \mathbf{p}^2$ nicht dadurch erhalten blieb, daß der Koeffizient von $\mathbf{p}^2 m_0$ gegen Eins geändert wurde, haben wir dennoch die „ungestörte“ HAMILTON-Funktion H definiert durch bloßen Ersatz der „grundsätzlichen“ Masse m_0 durch die „beobachtbare“ m .

Die $u_n(\mathbf{r})$ bestimmen wir also durch

$$(H - \omega_n) u_n(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{und} \quad \int d^3\mathbf{r} u_n^*(\mathbf{r}) u_m(\mathbf{r}) = \delta_{nm}$$

und schreiben damit

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n u_n(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} c_n(t)$$

mit

$$c_n(t) = c_n^0(t) + c_n^1(t) + c_n^2(t) + \dots$$

Wir spalten die für $c_n(t)$ in zweiter Näherung geltende Gleichung auf in

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial t} c_n^1(t) = \sum_v (n | \vec{\alpha} \mathfrak{H}_\perp | v) e^{i\omega_{vn} t} c_v^0(t) \quad (53)$$

und

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial t} c_n^2(t) - c_n^1(t) = \left\{ \begin{aligned} & \sum_v (n | \vec{\alpha} \mathfrak{H}_\perp - \beta \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) | v) e^{i\omega_{vn} t} c_v^0(t) - \\ & \mathbf{A}(\mathbf{r}) \sum_v (n | \beta | v) e^{i\omega_{vn} t} c_v^0(t), \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

und im Gegensatz zur stationären Lösung des § 2 wollen wir nun annehmen, daß das Atom zur Zeit $t = 0$ beobachtet sei, also die $c_n^0(0)$ mit $\sigma = 1, 2, \dots$ verschwinden. Als nullte Näherung aber setzen wir an:

$$c_n^0(t) = c_n e^{-i\tilde{\Gamma}_n t} \quad \text{für} \quad t \geq 0,$$

so daß (53) mit (9) liefert:

$$c_v^1(t) = \int d^4k a_\lambda(k) \sum_m (v | \alpha_\lambda e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | m) \frac{e^{i(\omega_{vm} - k_0)t - \tilde{\Gamma}_m t} - 1}{\omega_{vm} - k_0 + i\tilde{\Gamma}_m} c_m. \quad (55)$$

Dies setzen wir in (54) ein und spalten so auf, daß wir $c_n^2(t)$ nur dem „Hauptanteil“ der Glieder mit c_n zuordnen, also die mit $c_m \neq c_n$ fortlassen und bezüglich der $a_\lambda(k)$ zu den Erwartungswerten übergehen. Benutzen wir dabei (9) und (10), dann ergibt sich:

$$i\tilde{\Gamma}_n - \Delta m \cdot \beta_n = \int d^4k f(k) \sum_v |(v | \alpha_\perp e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | n)|^2 g(\omega_{vn} - k_0 + i\tilde{\Gamma}_n, t) \quad (56)$$

mit

$$\beta_n = (n | \beta | n) \quad \text{und} \quad g(z, t) = \frac{1}{t} (1 - e^{-izt}).$$

Dies läßt sich bei $0 < \tilde{\Gamma}_n = \Re \tilde{\Gamma}_n < |\omega_{vn}|$ gut aufteilen in Real- und Imaginärteil. Setzen wir nämlich mit reellen Konstanten $\Gamma_n > 0$ und ω_n an: $\tilde{\Gamma}_n = \Gamma_n + i|\omega_n|$, so folgt durch Integrationen im Komplexen:

$$g(\omega_{vn} - k_0 + i\tilde{\Gamma}_n, t) = i\pi \delta(\omega_{vn} - k_0 - \Delta\omega_n) \frac{t}{t!} + \frac{1}{\omega_{vn} - k_0 - \Delta\omega_n},$$

in (56) liefert also der Vergleich der *Imaginärteile*:

$$\Gamma_n = \pi \int d^4 k f(k) \sum_{\nu} |(n|\alpha_{\perp} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|\nu)|^2 \delta(\omega_{\nu n} - k_0 - \Delta\omega_n), \quad (57)$$

und beim Vergleich der *Realteile* erhalten wir:

$$-\Delta\omega_n - \beta_n \Delta m = \int d^4 k f(k) \sum_{\nu} |(n|\alpha_{\perp} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|\nu)|^2 (\omega_{\nu n} - k_0 - \Delta\omega_n)^{-1}. \quad (58)$$

Während (57) in §7 betrachtet wird, erkennen wir die $\Delta\omega_n$ als *Termverschiebungen*, weil in der mit (55) gebildeten Stromdichte die Übergangsfrequenzen

$$\tilde{\omega}_{n\nu} = \omega_n + \Delta\omega_n - (\omega_{\nu} + \Delta\omega_{\nu})$$

auftreten. Die *elektromagnetische Masse* Δm aber berechnen wir, indem wir (58) anwenden auf den Ruhezustand des freien Elektrons positiver Energie und dafür $\Delta\omega_0 = 0$ fordern. Beachten wir ferner (10) und $\beta_0 = 1$, so wird

$$\Delta m = -\frac{\alpha}{(2\pi)^2} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{K} \sum_{\pm} \mu_{\mathbf{K}}^{\pm} \sum_{\nu} \frac{|(0|\alpha_{\perp} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|\nu)|^2}{\omega_{\nu} - m \pm K}, \quad (59)$$

die Ausrechnung der Summe liefert

$$\sum_{\nu} \dots = -\frac{1}{m},$$

und wegen (13) folgt daher:

$$m \cdot \Delta m = \frac{1}{2} \langle \mathfrak{A}_{\perp}^2 \rangle. \quad (60)$$

Dasselbe finden wir auch, wenn wir in (17) nun m_0 nach $\frac{1}{m^2} \langle \mathfrak{A}_{\perp}^2 \rangle$ entwickeln:

$$\Delta m = m - \sqrt{m^2 - \langle \mathfrak{A}_{\perp}^2 \rangle} \approx \frac{1}{2m} \langle \mathfrak{A}_{\perp}^2 \rangle;$$

und weil für das freie Elektron das Verfahren des §2 sachgemäßer war als das jetzige, ist (17) als richtiger anzusehen, so daß zwischen m_0 und m keine lineare, sondern eine *quadratische* Beziehung besteht. Da durch den Ansatz $m - m_0 = \Delta m$ gewaltsam versucht wurde, diese linear zu machen, erklärt sich (60) daraus, daß es für $\langle \mathfrak{A}_{\perp}^2 \rangle \ll m^2$ die *lineare Näherung* von (17) darstellt.

Auch ohne dies läßt sich zeigen, daß (60) in jedem LORENTZ-System gilt, also $\Delta\omega_n$ in *allen* Zuständen des freien Elektrons verschwindet. Denn nach einer LORENTZ-Transformation erhalten wir statt (59):

$$\Delta m = -\frac{\alpha}{(2\pi)^2} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{K} \sum_{\pm} \mu_{\mathbf{K}}^{\pm} \sum_{\nu} \frac{|(0|\alpha_{\perp} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}|\nu)|^2}{\omega_{\nu} - m \pm K'},$$

und müßten \mathbf{k} , K durch \mathbf{k}' , K' ausdrücken oder umgekehrt; weil aber $\sum_{\nu} \dots$ nur eine Konstante liefert, stimmt dies mit (59) überein.

Das Ergebnis (60) läßt vermuten, daß $m \cdot \Delta m$ auch für andere Teilchen denselben, so einfach durch \mathfrak{A}_{\perp} bestimmten Wert habe. Zum Beweise dafür nehmen wir die Rechnungen mit den Funktionen nicht des Elektrons, sondern des Protons vor, so daß in (59) dessen beobachtbare Masse $M = 1840m$ statt m erscheint, während die anderen Faktoren unverändert bleiben, weil sie nur \mathfrak{A}_{\perp} herrühren.

Aus (60) folgt dann als *elektromagnetische Masse des Protons*

$$\Delta M = \frac{1}{M} m \cdot \Delta m = \frac{\Delta m}{1840},$$

also viel *weniger* als beim Elektron.

Gl. (58) läßt sich ferner benutzen zu einer groben Abschätzung der Termverschiebungen im *diskreten* Spektrum, nehmen wir dabei entsprechende Vernachlässigungen vor wie BETHE [5], so folgt die bekannte Formel:

$$\Delta \omega_n \approx \frac{\alpha}{\pi} \sum_{\nu} (n | \mathbf{v}_{\perp} | \nu)^2 \int_0^{\infty} \frac{\omega_{n\nu} dK}{\omega_{n\nu} - K} \approx \frac{m}{n^3} \cdot \frac{4\alpha^5}{3\pi} \ln\left(\frac{m}{\omega}\right) \cdot Z^4.$$

§ 7. Übergangswahrscheinlichkeiten.

Vernachlässigen wir in (57) die $\Delta \omega_n$, so dürfen wir die Matrixelemente durch (47) abkürzen und erhalten wegen (10):

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_n &= \frac{\alpha}{4\pi} \int \frac{d^3 \mathbf{r}}{r} \sum_{\pm} \mu_{\mathbf{K}}^{\pm} \sum_{\nu} |(n | \mathbf{c} | \nu)_{\perp}|^2 \delta(\omega_{n\nu} \pm K) \\ \text{mit} \quad \mathbf{K} &= |\mathbf{k}| \quad \text{und} \quad \mathbf{c} = \frac{\mathbf{r}}{r} \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

Da im Integranden nur \mathbf{c} von den Richtungen abhängt, wollen wir darüber mitteln und das Ergebnis abkürzen durch

$$(n | \nu) = \overline{|(n | \mathbf{c} | \nu)_{\perp}|^2} = \frac{1}{4\pi} \int d^2 \mathbf{c} |(n | \alpha_{\perp} e^{i\omega_{n\nu} \mathbf{c} \cdot \mathbf{r}} | \nu)^2, \quad (62)$$

wobei das Element des räumlichen Winkels sinngemäß mit $d^2 \mathbf{c}$ bezeichnet, also $d^3 \mathbf{r} = K^2 dK d^2 \mathbf{c}$ ist, und daher:

$$\Gamma_n = \alpha \int_0^{\infty} K dK \sum_{\pm} \mu_{\mathbf{K}}^{\pm} \sum_{\nu} (n | \nu) \delta(\omega_{n\nu} \mp K). \quad (63)$$

Für $\mu_{\mathbf{K}}^{\pm}$ verwenden wir statt (51) die Schreibweise:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{\mathbf{K}} &= \frac{1}{\alpha K} \sum_m \omega_m \sum_{\mu} S_{m\mu} \delta(\omega_{m\mu} \pm K) \\ \text{mit} \quad S_{m\mu} &= \frac{\pi}{2} \alpha^2 N \int d\mathbf{r} \int d^2 \mathbf{c} e^{-2i\omega_m \mathbf{r}} |(m | \mathbf{c} | \mu)_{\perp}|^2, \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

wobei beachtet ist, daß in (47) ja $\mathbf{c} = \frac{\mathbf{r}}{r}$ sein soll, also $\frac{1}{r^2} d^3 \mathbf{r} = d\mathbf{r} d^2 \mathbf{c}$, so daß wir nochmals (62) verwenden könnten. Das wichtigste daran ist, daß (62) und wegen $\gamma_{\nu n} = \gamma_{n\nu}$ auch die $S_{n\nu}$ symmetrisch sind:

$$(v | n) = (n | v) \quad \text{und} \quad S_{\nu n} = S_{n\nu}. \quad (65)$$

In (63) mit (64) dürfen wir $\int_0^\infty dK \sum_{\pm}$ durch $\int_{-\infty}^{+\infty} dK$ ersetzen und finden:

$$\Gamma_n = \sum_{\nu} (n|\nu) \sum_m w_m \sum_{\mu} S_{m\mu} \delta(\omega_{n\nu} + \omega_{m\mu}); \quad (66)$$

weil aber die bisherige Deutung des quantentheoretischen Formalismus für die beobachtbaren Übergänge ins „negative“ Spektrum nicht ausreicht, wollen wir dieses hier *unbeachtet* lassen, als ob nur das Spektrum mit $\omega_n > 0$ eine Rolle spielte. Bei diesem Verzicht auf Beschreibung der Positronen geht (66) über in

$$\Gamma_n = \sum_{\nu} \Gamma_{n\nu} \quad \text{mit} \quad \sum_{\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\nu} (1 + \operatorname{sgn} \omega_{\nu}) \quad (67)$$

und

$$\Gamma_{n\nu} = (n|\nu) \sum_m w_m \sum_{\mu} S_{m\mu} \delta(\omega_{n\nu} + \omega_{m\mu}). \quad (68)$$

Diese Aufspaltung des Dämpfungsmaßes Γ_n in die Summe über $\Gamma_{n\nu}$ läßt vermuten, daß jedes einzelne nur den Übergang vom n -ten in den ν -ten Zustand kennzeichne. Daher bilden wir die Wahrscheinlichkeit dafür, das Elektron zur Zeit $t \geq 0$ im n -ten Zustand vorzufinden:

$$w_n(t) = \langle c_n^*(t) c_n(t) \rangle \quad \text{mit} \quad c_n(t) = c_n^0(t) + \tilde{c}_n(t),$$

diese lautet also wegen (55):

$$w_n(t) = e^{-2\Gamma_n t} \langle c_n^* c_n \rangle + \int d^4 k f(k) \sum_{\nu} |(n|\alpha|e^{i k t}|\nu)|^2 \kappa_{n\nu}(k_0, t) \langle c_{\nu}^* c_{\nu} \rangle \quad (69)$$

mit

$$g_{n\nu}(k_0, t) = \left| \frac{e^{i(\omega_{n\nu} - k_0)t - \tilde{\Gamma}_{\nu} t} - 1}{\omega_{n\nu} - k_0 + i\tilde{\Gamma}_{\nu}} \right|^2,$$

wobei wir (10) benutzt haben sowie die Tatsache, daß nur ein Gemisch der Eigenzustände vorliegen soll. Ersetzen wir $\tilde{\Gamma}_{\nu}$ wegen $\Delta\omega_{\nu} \ll |\omega_{n\nu}|$ durch den Realteil Γ_{ν} und nehmen dann $\Gamma_{\nu} \ll |\omega_{n\nu}|$ an und $t \ll \frac{1}{\omega_{n\nu}}$, so gilt in guter Näherung:

$$g_{n\nu}(k_0, t) = \pi \delta(\omega_{n\nu} - k_0) f_{\nu}(t) \quad \text{mit} \quad f_{\nu}(t) = 2t e^{-\Gamma_{\nu} t} + \frac{1}{\Gamma_{\nu}} (1 - e^{-\Gamma_{\nu} t})^2. \quad (70)$$

Führen wir dies sowie (10) und $w_n(0) = \langle c_n^* c_n \rangle$ in (69) ein, integrieren wie bei (62) über die Richtungen von \mathbf{k} und beachten wieder (65) und $\int_0^\infty dK \sum_{\pm} F(\pm K) = \int_{-\infty}^{+\infty} dK F(K)$, so können wir (68) verwenden und erhalten:

$$w_n(t) = w_n(0) e^{-2\Gamma_n t} + \sum_{\nu} \Gamma_{\nu n} w_{\nu}(0) f_{\nu}(t).$$

Zur Diskussion der *Zeitfunktionen* entwickeln wir sie bei kleinem t und für große Zeiten:

$$f_v(t) = 2t \quad \text{für} \quad \Gamma_v t \ll 1$$

und

$$f_v(t) = \frac{1}{\Gamma_v} \quad \text{für} \quad \Gamma_v t \gg 1.$$

Nehmen wir an, das Atom sei zur Zeit $t = 0$ im k -ten Zustand, so ist

$$w_n(0) = \delta_{nk}, \quad \text{also} \quad w_k(t) = e^{-2\Gamma_k t}$$

und

$$w_n(t) = \Gamma_{kn} f_k(t) \quad \text{für} \quad n \neq k,$$

das heißt

$$w_n(t) \Big|_{(n \neq k)} \left\{ \begin{array}{ll} 2\Gamma_{kn} t & \text{für} \quad \Gamma_k t \ll 1 \\ \frac{\Gamma_{kn}}{\Gamma_k} & \text{für} \quad \Gamma_k t \gg 1, \end{array} \right.$$

so daß $2\Gamma_{kn}$ die Anfangswahrscheinlichkeit dafür ist, daß aus dem k -ten Zustand ein Elektron je Zeiteinheit in den n -ten springt:

$$\dot{w}_n(0) = 2\Gamma_{kn} \quad \text{für} \quad w_k(0) = 1, \quad (71)$$

also die bei (68) vermutete Bedeutung der Γ_{kn} geklärt ist. Da die Übergangswahrscheinlichkeit (71) zwischen den Zuständen des betrachteten Atoms gemäß (68) von der Verteilung w_n der *anderen* abhängt, können wir fragen, wann der *Disorder* im statistischen Gleichgewicht bleibt. Hinreichende Bedingung dafür ist, daß zwischen je zwei Zuständen in gleichen Zeiten gleich viel Übergänge nach beiden Richtungen erfolgen:

$$w_n \Gamma_{nv} = w_v \Gamma_{vn} \quad \text{für alle } n \text{ und } v. \quad (72)$$

Setzen wir (68) ein und beachten (65), so folgt

$$\sum_m \sum_\mu S_{m\mu} (w_m w_n - w_\mu w_v) \delta(\omega_{nv} + \omega_{m\mu}) = 0,$$

wir wollen aber nur die von den $S_{m\mu}$ unabhängigen Lösungen suchen, verlangen also

$$(w_m w_n - w_\mu w_v) \delta(\omega_n - \omega_v + \omega_m - \omega_\mu) = 0. \quad (73)$$

Obwohl aus der elektromagnetischen *Fernwirkungstheorie* hergeleitet, entspricht dies völlig der „BOLZMANNschen Stoßformel“, die Auswertung liefert also 1. die schon bei (39) benutzte Gleichwahrscheinlichkeit entarteter Zustände und 2. die *Energieverteilung*

$$w(\omega) \sim e^{-\frac{\omega}{T}}. \quad (74)$$

Betrachten wir (68) im Falle $|\omega_{n\nu}| < m$, so dürfen wir (8) verwenden und (62) annähern durch

$$(n \cdot \nu) = \frac{2}{3} \omega_{n\nu}^2 |\mathbf{r}_{n\nu}|^2,$$

wobei $\mathbf{r}_{n\nu}$ die Matricelemente des Dipolmoments sind; es wird also

$$\text{und } \left. \begin{aligned} \Gamma_{n\nu} &= \Gamma_{n\nu}^{\text{Abs}} = \frac{2}{3} \alpha \pi^2 |\mathbf{r}_{n\nu}|^2 \cdot u_{n\nu} & \text{für } \omega_\nu > \omega_n \\ \Gamma_{n\nu} &= \Gamma_{n\nu}^{\text{Em}} = \frac{2}{3} \alpha \omega_{n\nu}^3 |\mathbf{r}_{n\nu}|^2 \cdot u_{n\nu} + \Gamma_{\nu n}^{\text{Abs}} & \text{für } \omega_\nu < \omega_n \end{aligned} \right\} |\omega_n - \omega_\nu| < m.$$

Diese bekannten Formeln für *Emission* und *Absorption* hat für die *Fernwirkungstheorie* schon SÜSSMANN^[2] bewiesen, mit ihnen folgt aus (72) und (74):

$$u_K = \frac{K^3}{\pi^2} \left(e^{\frac{K}{T}} - 1 \right)^{-1}. \quad (75)$$

Hätten wir die Elektronen nicht räumlich getrennt, sondern das PAULI-Prinzip beachtet, dann wäre in (63) der Faktor $1 - w_\nu$, in (64) $1 - w_\mu$ einzufügen, also (73) zu ersetzen durch

$$\{w_m w_n (1 - w_\nu) (1 - w_\mu) - w_\nu w_\mu (1 - w_n) (1 - w_m)\} \delta(\omega_{n\nu} + \omega_{m\mu}) = 0.$$

Auch daraus folgt die Gleichwahrscheinlichkeit von Einzelzuständen gleicher Energie, statt (74) jedoch

$$\frac{w(\omega)}{1 - w(\omega)} = e^{\beta - \frac{\omega}{T}} \quad \text{mit} \quad \beta = \text{const},$$

also

$$w(\omega) = \left(e^{\frac{\omega}{T} - \beta} + 1 \right)^{-1}.$$

Somit ergibt sich statt der BOLTZMANNschen Verteilung die FERMISCHE, wie bei Elektronen zu erwarten; die für niedrige Frequenzen gefundene PLANCKsche Formel (75) bleibt auch jetzt herleitbar.

Herrn Professor Dr. LUDWIG möchte ich für die Ermöglichung und ständige Förderung dieser Arbeit herzlich danken; Herrn Dr. KÜMMEL danke ich für viele wertvolle Diskussionen und Herrn Dr. SÜSSMANN für Anregungen bei den Vorarbeiten.

Literatur.

- [1] LUDWIG, GÜNTHER: Z. Naturforsch. **5a**, 637 (1950); **7a**, 248 (1952). — [2] SÜSSMANN, GEORG: Z. Physik **131**, 629 (1952). — [3] KÜMMEL, HERMANN: Z. Physik **134**, 78 (1952). — [4] WHEELER, JOHN A., and RICHARD PH. FEYNMAN: Rev. Mod. Phys. **17**, 157 (1945); **21**, 425 (1949). — [5] BETHE, H. A.: Phys. Rev. **72**, 339 (1947).

Berlin, Institut für Theoretische Physik der Freien Universität.

Das apparative Linienprofil bei Prismenspektrographen*.

Von

HERIBERT MOSER.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 8. Oktober 1954.)

Unter „apparativem Linienprofil“ verstehen wir die von einer monochromatischen Lichtquelle erzeugte Intensitätsverteilung in der Bildebene eines Spektrographen, welche photoelektrisch oder photographisch registriert wird. Eine genaue Kenntnis dieses apparativen Linienprofils ist Voraussetzung für zahlreiche spektroskopische Untersuchungen. Durch welche Parameter dieses Profil quantitativ bestimmt wird, war Gegenstand der folgenden Arbeit.

Die Messungen wurden am GH-Spektrographen der Firma Steinheil durchgeführt. Die Registrierung erfolgte direkt photoelektrisch, während photographische Platten auszuschalten.

Es ergibt sich, daß das apparative Linienprofil hauptsächlich durch die Beugung an den Spektrographenöffnungen bestimmt ist.

Alle anderen profilbestimmenden Effekte treten bei entsprechenden Vorsichtsmaßregeln erst in der Größenordnung von 10^{-6} der Maximalintensität in Erscheinung.

A. Einleitung.

Das Profil einer Spektrallinie ist im wesentlichen durch zwei Größen bestimmt: durch die Intensitätsverteilung des Wellenlängenbandes und durch die Eigenschaften der Apparatur.

Es überlagert sich also über das „Wellenlängenprofil“ ein „apparatives Profil“.

Dieses apparative Linienprofil bei Prismenspektrographen ist Gegenstand der folgenden Untersuchung. Die Anregung, hier eine quantitative und eingehende Untersuchung anzustellen, kommt aus den verschiedensten Gebieten der Spektroskopie:

Zunächst steht das apparative Linienprofil in direkter Beziehung zum *Auflösungsvermögen von Spektralapparaten*. Vor allem sind hier Fragen zu beantworten, die durch die neuere Entwicklung der direkten photoelektrischen Registrierung gestellt sind. Außerdem setzen sämtliche Messungen der *Wellenlängenverteilung in einer Spektrallinie* die genaue Kenntnis des apparativen Profils voraus. Solche Messungen können dank der Entwicklung von hochauflösenden photoelektrischen Registrierungen nun auch bei Prismenspektrographen erfolgen (z. B. an RAMAN Linien). Schließlich ist die genaue Kenntnis des apparativen Linienprofils und

* Auszug aus dem I. Teil der Habilitationsschrift des Verfassers.

seiner Parameter maßgeblich für die systematische Behandlung quantitativer spektralanalytischer Verfahren. Dies gilt speziell für das von GERLACH und ROLLWAGEN [1] angegebene Breitenverfahren. Deshalb ist es notwendig, die verschiedenen, das Linienprofil beeinflussenden apparativen Effekte voneinander zu trennen. Die so gefundenen experimentellen Daten sollen mit der Theorie verglichen und so die Möglichkeit gezeigt werden, eine Apparatefunktion aufzustellen.

B. Die Messung des apparativen Linienprofils.

1. Spektrograph.

Die Messungen wurden sämtlich am GH-Spektrographen der Firma Optische Werke Steinheil Söhne, München, durchgeführt. Dieser Spektrograph eignet sich für die Untersuchung besonders gut, da sich Kollimator- und Kameraarm weitgehend den wechselnden Versuchsbedingungen anpassen lassen, ohne daß die mechanische Stabilität leidet. Der Spektrograph wurde in drei Aufstellungen verwendet: zur Messung ohne Dispersion in Gittermontierung, mit Dispersion in der 1-Prisma- und 3-Prismen-Montierung. Als Objektive wurden das 65 cm-Kollimator- und 64 cm-Kameraobjektiv eingebaut. Für die einzelnen Messungen wurden mir freundlicherweise mehrere vergütete und unvergütete Prismen- und Linsensätze von der Firma Steinheil zur Verfügung gestellt¹. Die Öffnung des Kollimators und der Kamera konnte durch kreisförmige und rechteckige Blenden verändert werden.

Um eine größtmögliche Konstanz der Spektrographen- und Photometerspalte zu erreichen, wurden feste Spalte benutzt; die Herstellung dieser Spalte in den Breiten von 1 bis 200 μ erfolgte nach einem von uns bereits veröffentlichten Verfahren [2].

2. Lichtquellen.

Die Lichtquelle hat für unsere Versuche neben genügender Lichtstärke zwei Eigenschaften zu erfüllen: a) Das Wellenlängenprofil der zu untersuchenden Linien muß gegenüber dem apparativen Linienprofil des Spektrographen zu vernachlässigen sein. Dies wurde durch Verwendung der Linien der Osram-Cd-Niederdruckspektrallampe erreicht. (Ohne Dispersion wurden auch Messungen an den Linien der intensiver strahlenden Osram-Hg-Hochdrucklampe durchgeführt.)

b) Die Lichtemission muß wegen der photoelektrischen Registrierung möglichst konstant sein. Durch ein Stabilisierungssystem mit magnetischen Spannungskonstanthaltern günstiger Dimensionierung (s. auch [3])

¹ Dafür sei der Firma Steinheil und Herrn Professor Dr. E. PREUSS herzlich gedankt.

konnte die Stabilität der Lichtemission der Hg- und Cd-Lampe auf weniger als $1\frac{1}{2}\%$ Schwankungen bei einer Zeitkonstanten von 1 sec gehalten werden.

3. Photoelektrische Meßanordnung.

An Stelle der Photokassette kann für die direkte photoelektrische Messung eine Sekundärelektronenvervielfacher- SEV- Anordnung in den Kassettenrahmen eingeschoben werden. Sie besteht aus einem Ferntriebschlitten (Zeiß), der mittels einer Schraube von 0,2 mm Ganghöhe auf 1μ ablesbar waagrecht bewegt werden kann. Darauf ist das Gehäuse des SEV angebracht. Verwendet wurde eine ausgesuchte RCA Type 931A. Gegen das Kameraobjektiv sitzt am Gehäuse der Photometer-

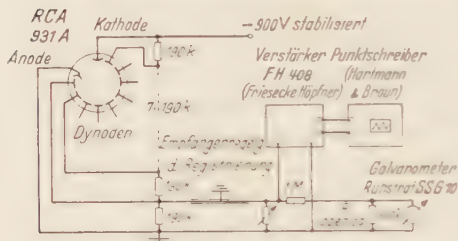


Fig. 1. Schaltbild der photoelektrischen Registrierung.

spalt. Normalerweise wurde, um ein möglichst aufgelöstes Bild des Linienprofils messen zu können, ein Spalt von $1,5\mu$ Breite verwendet. Für sehr kleine Intensitäten insbesondere an den äußeren Linienflanken wurde die Spaltbreite vergrößert. Die Justierung auf das Linienelement erfordert größte Sorgfalt. — Der SEV wird mit

einer Spannung von 90 V je Stufe betrieben. Hierbei ist die Verstärkung etwa $5 \cdot 10^5$, die Größe des Anodendunkelstroms etwa $3 \cdot 10^{-9}$ Amp und die Schwankung bei Zimmertemperatur etwa 10^{-10} Amp. Die zugeführte Spannung wurde mittels eines Rohren Stabilisierungsgeräts auf mindestens $5 \cdot 10^{-5}$ der Gesamtspannung konstant gehalten. — Die Aufzeichnung der Meßwerte erfolgte im allgemeinen durch ein direkt in der Anodenleitung liegendes Spiegelgalvanometer kurzer Schwingungsdauer. Für Übersichtsmessungen verwendeten wir auch eine halbautomatische Registrierung mit Verstärker und Intensischreiber. Das gesamte Blockschaltbild der Registrierung ist in Fig. 1 dargestellt. — Durch Probenmessungen wurde die Reproduzierbarkeit der Schlitten-einstellung geprüft. Bei konstanter Raumtemperatur ($\pm 1^\circ$) beträgt diese auf eine Länge von 0,5 cm etwa 2μ . Auch die Linearität der Lichtleistung zum Anodenstrom des SEV ist entscheidend. Da von KORTUM und MEIER ⁴ im Gegensatz zu amerikanischen Autoren ⁵ starke Abweichungen beobachtet wurden, führten wir eigene Versuche durch. Das Ergebnis war, daß im Meßbereich von 10^{-10} bis 10^{-6} Amp Anodenstrom bei einer Meßgenauigkeit von 1% keine Abweichung von der Linearität, auch bei Belichtungen bis zu 6 Std, zu finden war. Nur bei höherer Stromentnahme findet man meßbare, zeitlich abhängige Ermüdungserscheinungen.

Die Empfindlichkeit unserer photoelektrischen Gesamtanordnung ist im Vergleich zur photographischen Aufnahme etwa so, daß noch Linien mit unserer hohen Auflösung vermessen werden können, die eine Belichtungszeit von etwa 30 min benötigen.

C. Die Parameter des apparativen Linienprofils.

1. Beugung.

Einer der Parameter, die das Profil der apparativen Linie am meisten bestimmen, ist die Beugung an den Öffnungen des Spektrographen. Hier liegen grundlegende theoretische Ansätze und Rechnungen von SCHUSTER ⁶ und VAN CITTERT ⁷ sowie einiges experimentelles qualitatives photographisches Material von STOCKBURGER und BURNS [8] vor. Auch von KING und EMSLIE [9] wurden im Rahmen einer Untersuchung über das Auflösungsvermögen von Spektralapparaten Beugungsansätze diskutiert. Es liegen aber bisher keine experimentellen Ergebnisse vor, die eine quantitative Prüfung der VAN CITTERT-schen Rechnungen zulassen. Wie VAN CITTERT exakt zeigen konnte, hängt die Intensitätsverteilung nicht nur von der Größe der Öffnungen des Spektrographenspalt, des Kondensors und des Kollimator-Kamera-systems ab, sondern auch noch von der Weise der Beleuchtung des Spalts, d. h. vom Öffnungswinkel bzw. der Kohärenz des in den Kollimator tretenden Lichtbündels. Um zu vergleichen, wie weit das unter allen diesen Gesichtspunkten berechnete Beugungsprofil dem wahren gemessenen Linienprofil nahe kommt, wurden für etwa 50 Fälle die VAN CITTERT-schen Ansätze ausgewertet und durchgerechnet. Dabei wird also die Beleuchtungsweise, die Spektrographenspaltbreite, die Kollimatorblende und die Wellenlänge variiert. Es wurden so die Beugungsprofile für die Wellenlängen 5461 Å, 4047 Å und 4678 Å berechnet und zwar für die Spektrographenspaltbreiten 5, 25 und 100 μ und die quadratischen Kollimatorblenden von 3,5 und 0,97 cm Seitenlänge. Die Berechnung erfolgte unter Voraussetzung von folgenden drei Beleuchtungsarten:

a) Die Lichtquelle ist weit vom Spalt entfernt und von geringer Ausdehnung („kohärenter Fall“).

b) Die Lichtquelle ist nahe am Spalt und ihre Apertur bezüglich des Spalts groß gegen die des Kollimators („inkohärenter Fall“).

c) Die Lichtquelle wird so aufgestellt, daß gerade der Kollimator ausgeleuchtet wird („Ausleuchtungsfall“). Schematisch sind die drei Beleuchtungsarten in Fig. 2 dargestellt.

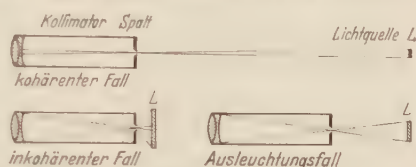


Fig. 2. Beleuchtungsmöglichkeiten eines Spektrographen.

Beispiele für die so gerechneten Intensitätsverteilungen sind in den später folgenden Fig. 4 und 6 wiedergegeben. Die Intensitäten sind auf die Maximalintensität = 1 normiert. Zusätzlich sind die Ausläufer der Linien in Fig. 6 in zehnfacher Vergrößerung eingezeichnet. Die Genauigkeit der Rechenwerte ist auf 3%₀₀ sichergestellt.

Vergleicht man als charakteristische Größen für das Linienprofil die Halbwertsbreite und die Zentrumsintensität bezogen auf die maximale Intensität = 1 bei den *verschiedenen Beleuchtungsarten* unter sonst gleichen Bedingungen, so findet man (s. auch Fig. 4 und 6):

a) Die Halbwertsbreite ist am kleinsten für „kohärente“ Beleuchtung und am größten für „inkohärente“ Beleuchtung.

b) Die Abweichung der Zentrumsintensität von der Maximalintensität ist am stärksten bei „kohärenter“ Beleuchtung. Man erkennt aus dem Profil der Fig. 4, daß dies durch starke Beugungsstrukturen des Hauptmaximums hervorgerufen wird.)

Die großen Profilunterschiede, die sich in der Beugungsfigur bei sonst gleichen Bedingungen zwischen kohärenter und inkohärenter Beleuchtung ergeben, zwingen bei Vergleichsmessungen zu strenger Einhaltung der Konstanz der Beleuchtungsabbildung, um Fehlschlüsse zu vermeiden.

Tabelle 1. Zusammenstellung der berechneten Halbwertsbreiten (HWB) und Zentrumsintensitäten (ZWB) und der Differenzen $\Delta = \text{ZWB} - \text{HWB}$ in μ .

Beleuchtung	Kollimator- blende	Spalt- breite	5461 Å			4678 Å			4047 Å		
			HWB	ZWB	Δ	HWB	ZWB	Δ	HWB	ZWB	Δ
Kohärente Beleuchtung	3,5 cm	100 μ	97	407	40				96	100	4
		25 μ	18	30	12				21	27	6
		5 μ	9	16	7				7	12	5
	0,9 cm	100 μ	80	120	40				84	106	22
		25 μ	34	88	24				23	42	19
		5 μ	33	56	23				22	40	18
Inkohärente Beleuchtung	3,5 cm	100 μ	102	112	10	90	107	8	96	102	6
		25 μ	26	37	11	26	35	9	23	30	7
		5 μ	10	17	7	8	14	6	6	10	4
	0,9 cm	100 μ	102	142	40	102	134	32	96	124	28
		25 μ	36	106	30	32	86	24	28	48	20
		5 μ	32	86	24	28	48	20	22	38	16
Ausgeleuch- teter Kollimator	3,5 cm	100 μ	99	109	10						
		25 μ	24	34	10						
		5 μ	10	16	6						
	0,9 cm	100 μ	96	136	34						
		25 μ	34	88	24						
		5 μ	33	56	23						

Vergleicht man die Halbwertsbreite und Zehntelwertsbreite bei *verschiedenen Wellenlängen, Spaltbreiten und Kollimatoröffnungen*, so läßt sich allgemein feststellen:

a) Die Halbwertsbreite nimmt mit der Spektrographenspaltbreite linear bis zu einem konstanten Wert ab, der dann nicht mehr unterschritten wird. (Bei unseren Versuchsdaten bei etwa 10μ Spaltbreite.) Die Zentrumsintensität ist dabei schon wesentlich geringer als bei großen Spaltbreiten; will man neben großer Schärfe auch noch hohe Intensität der Linie, so muß ein Intensitäts-Schärfe-Optimum bei weiter geöffnetem Spalt gesucht werden.

b) Die Differenz Zehntelwertsbreite—Halbwertsbreite ist bei verschiedenen Wellenlängen unter sonst gleichen Bedingungen für lange Wellen größer als für kurze, d.h. die Flankensteilheit wächst mit abnehmender Wellenlänge.

Tabelle 1 gibt zur Bestätigung eine Übersicht der Halbwertsbreiten und Zehntelwertsbreiten, sowie der Differenz Halbwertsbreite—Zehntelwertsbreite für die berechneten Fälle bei verschiedenen Spaltbreiten, Kollimatoröffnungen, Wellenlängen und Beleuchtungsarten.

2. Streulicht und Absorption.

Das *Streulicht* kann zweierlei Ursache haben: Einmal ist es die Streuung in der Oberfläche, welche durch mangelhafte Politur oder Trübung einer eventuellen Vergütungsschicht zustandekommt; dann aber kommt auch Streulicht durch unbeabsichtigte Reflexe in die Apparatur. Die Winkelabhängigkeit des Streulichts kann in unserem Fall weitgehend vernachlässigt werden, da der Winkelbereich eines untersuchten Linienprofils immer im Intervall von 1° liegt. Die Streuintensität ergibt sich also als kontinuierlicher Untergrund, über dem sich das Linienprofil erhebt.

Die *Absorption* ist vor allem beim Durchgang des Lichts durch die großen Prismen zu berücksichtigen. Das Verhältnis der maximalen Intensität an der Spitze zur minimalen an der Basis der Prismen ist für ein Parallelbündel mittlerer Wellenlänge bei der größten Basisbreite des GH-Spektrographen gleich 3,5:1.

Wie wirkt sich diese Absorption auf das Linienprofil aus? Um dies abschätzen zu können haben wir die Absorption in die Beugungsrechnung mit hineingenommen und quantitativ abgeschätzt: Aus Fig. 3 ist ersichtlich, daß zwei Anteile in die Rechnung eingehen werden: Einmal die Schwächung des vom Kollimator kommenden Parallelbündels längs der beugenden Öffnung, die wir ebenso durch einen Graukeil verursacht



Fig. 3. Zum Einfluß der Absorption.

denken können. Außerdem werden aber durch die endliche Spaltbreite des Spektrographen die einzelnen von einem Punkt des Spaltes ausgehenden Parallelbündel in einem Winkel φ auf das Prisma treffen und dadurch verschiedene Wege im Prisma durchlaufen, was zu einer Intensitätsdifferenz durch Absorption führen wird. Diesen Anteil muß man in der Beugungsrechnung als zusätzliche Phasenbeziehung einführen.

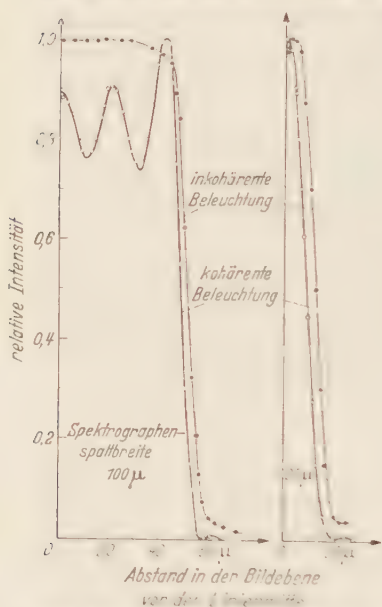


Fig. 4. Typisches Linienprofil. Kurve der Messung bei strom. V. und einer Öffnung ohne Prismen. In die ausgezogenen berechneten Kurven sind die Meßpunkte eingetragen.

Die durchgeführten Rechnungen zeigen nun folgendes: Durch den ersten, also den „Graukeil“-effekt ergibt sich eine symmetrische Veränderung des Beugungsprofils. Durch den zweiten Effekt, also den Winkelunterschied, kommt eine Asymmetrie ins Beugungsbild. Allerdings liegen beide Abweichungen bei unseren Versuchsbedingungen am Rande unsrer Meßgenauigkeit; die Größe ist aus Fig. 6 ersichtlich.

3. Messungen.

Zunächst wurden die *Beugungsbilder ohne Prismen*, also nur mit Kollimator und Kamera in einer optischen Achse ausgemessen. Dabei wurde wie oben in der Rechnung jetzt aber experimentell die Beleuchtungsart, Wellenlänge, Spektrographenspaltbreite und Kollimatorblende variiert. Die Meßpunkte sind in den Fig. 4 in die theoretisch errechneten Kurven eingetragen; aufgetragen ist die Lichtleistung, normiert auf ihr Maximum = 1 gegen den Abstand in der Bildebene. Gemessen wurde, um die photographischen Effekte auszuschalten mit der direkten photoelektrischen Methode.

Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit weitgehend gegeben. Auch die Strukturen des Hauptmaximums im kohärenten Fall sowie die Nebenmaxima sind durch die Messungen vollständig reproduziert. Erst bei zehnfacher Vergrößerung, also einer Ablesegenauigkeit von $0.5 \cdot 10^{-3}$ der Maximalintensität waren die Abweichungen zu bemerken, die dem Streulicht zuzuschreiben sind. Der Streulichtanteil der verwendeten vergüteten Linsen liegt etwa bei 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ der Maximalintensität und ist unter das gesamte Linienprofil als kontinuierlicher Untergrund verteilt. Vergleicht man das Streulicht bei verschiedenen Beleuchtungsarten, so findet man bei „kohärenter“ Beleuchtung den geringsten Anteil. Eine

Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit weitgehend gegeben. Auch die Strukturen des Hauptmaximums im kohärenten Fall sowie die Nebenmaxima sind durch die Messungen vollständig reproduziert. Erst bei zehnfacher Vergrößerung, also einer Ablesegenauigkeit von $0.5 \cdot 10^{-3}$ der Maximalintensität waren die Abweichungen zu bemerken, die dem Streulicht zuzuschreiben sind. Der Streulichtanteil der verwendeten vergüteten Linsen liegt etwa bei 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ der Maximalintensität und ist unter das gesamte Linienprofil als kontinuierlicher Untergrund verteilt. Vergleicht man das Streulicht bei verschiedenen Beleuchtungsarten, so findet man bei „kohärenter“ Beleuchtung den geringsten Anteil. Eine

Erklärung wäre: Bei dieser Beleuchtung geht der größte Teil des Lichtstroms durch die Mitte der Linse. Die das Streulicht in der Hauptsache hervorruhenden Reflexionen sind aber bei senkrechtem Einfall am geringsten.

Ein Teil der Messungen wurde auch an unvergüteten Objektiven durchgeführt. Fig. 5 zeigt in stark vergrößertem Ordinatenmaßstab die Ausläufer einiger Linien, die mit unvergüteten Linsen gemessen wurden, im Vergleich zu den Messungen nach der Vergütung. Infolge der Reflexe ist der Streulichtanteil der unvergüteten Linsen etwas ($1/2^{0/00}$) höher, was im Einklang mit den Messungen von KECK [10] steht.

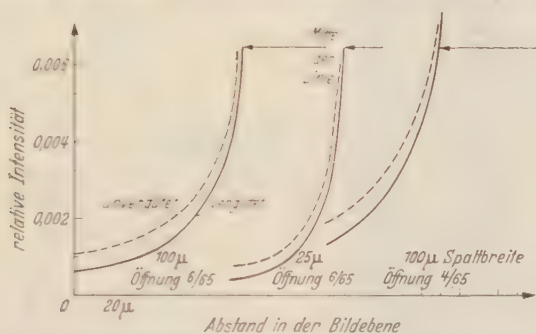


Fig. 5. Einfluß der Vergütung der Linsen auf das Falschlicht bei verschiedenen Spektrographenspalten und Öffnungen.

Bei den Messungen mit Prismen wurde zunächst ein unvergütetes Prisma, dann drei unvergütete Prismen und schließlich dieselben Prismen, jedoch vergütet, durchgemessen. Dabei wurde wieder die optische Anordnung variiert. Linsen und Objektive sind vergütet.

Die Messungen sind in die berechneten Beugungsprofile in Fig. 6 eingetragen. Auch hier bleibt die Übereinstimmung der Meßpunkte mit der Rechnung weitgehend gegeben.

Das Streulicht ist bei der 1-Prismenanordnung gleich dem ohne Prismen. Mit drei unvergüteten Prismen steigt der Anteil etwa um 1 bis $2^{0/00}$. Bei den vergüteten Prismen wächst der Streulichtanteil. Die Zunahme beträgt etwa $3^{0/00}$. Diese Zunahme dürfte sich hier aus der Oberflächentrübung durch die Vergütungsschicht ergeben.

Alle diese Ergebnisse sind durch zahlreiche Meßreihen unter veränderten Versuchsbedingungen und an anderen Linsen und Prismen erhärtet worden. Für eine Arbeit von BRANDMÜLLER [11] wurden die Rechnungen und Messungen auch mit der kurz Brennweitigen Anordnung des GH-Spektrographen (19,5 cm Kollimator- und 22,5 cm Kamera-Brennweite) durchgeführt; es ergab sich auch hier Übereinstimmung von Rechnung und Experiment.

Sehr wesentlich für die Genauigkeit der Messungen ist eine saubere Justierung der Prismen ins Minimum der Ablenkung. Wie HAMMER ¹² zeigen konnte und wir durch eigene Messungen bestätigten, ergeben geringe Abweichungen vom symmetrischen Strahlengang beträchtliche Veränderungen des Linienprofils, insbesondere der Halbwertsbreite. Man erhält deshalb, abgesehen von allen anderen Einflüssen der

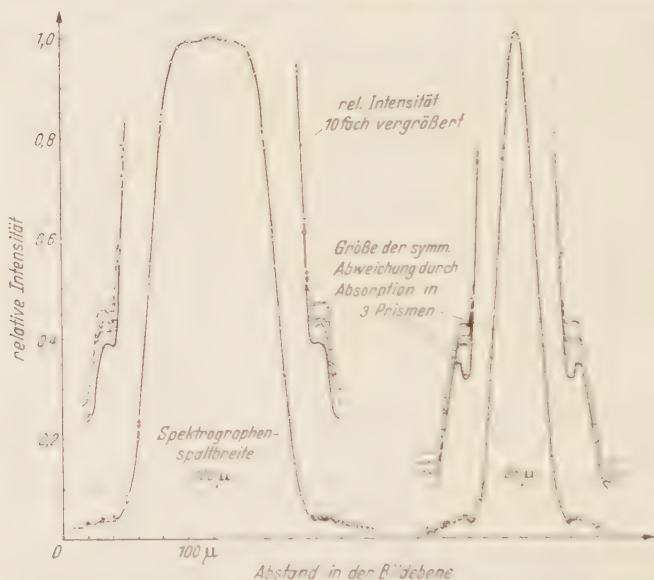


Fig. 6. Typisches Linienprofil; Rechnung und Messung bei 4678 Å, 0,9 cm Kollimatoröffnung mit Prismen und inkohärenter Beleuchtung. In die ausgezogene berechnete Kurve sind drei Meßreihen eingetragen: \times 1 Prisma unvergütet; \circ 3 Prismen unvergütet; $+$ 3 Prismen vergütet.

Wellenlänge, ganz verschieden Beugungsprofile über die ganze Länge des Spektrums.

Außerdem ist wichtig darauf zu achten, daß die Aperturblende symmetrisch zum Strahlengang liegt. Ist das nicht der Fall, so ergeben sich ganz wesentliche Asymmetrien im Profil der Linie. Leider kann aus diesem Grund nicht die volle Öffnung des Spektrographen ausgenutzt werden, da dabei die Prismenkanten auf der einen Seite das Lichtbündel asymmetrisch begrenzen.

Der leichteren theoretischen-Behandlung wegen wurden quadratische Blenden verwendet. Mißt man mit runden Blenden derselben Öffnung, so ergibt sich eine im allgemeinen etwas weniger differenzierte Beugungsfigur. Fig. 7 zeigt zum Vergleich zwei Profile unter denselben optischen Bedingungen mit runder und quadratischer Blende gemessen. Die Flanken werden bei der runden Blende etwas flacher, die Nebenmaxima und minima eingeebnet. Ganz verschieden wird auch die obere und

untere Begrenzung. Wie die Photographie Fig. 8 zeigt, ist das an der Rechteckblende gebeugte Bild scharf begrenzt; lediglich ein Beugungsstrahl wächst nach oben und unten hinaus. Das an der Kreisblende gebeugte Bild ist dagegen in seiner Längsausdehnung verschwommen und endet in vielen kleinen Fransen.

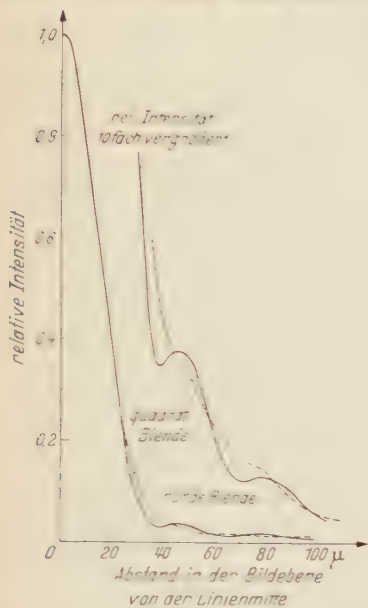


Fig. 7. Linienprofil mit quadratischer und runder Blende derselben Öffnung unter denselben optischen Bedingungen gemessen.



Fig. 8. Photographien von Beugungsprofilen an quadratischer (links) und runder Blende (rechts) derselben Öffnung (etwa 1 cm), Spaltbreite 25 μ , etwa achtmal nachvergrößert.

Zusammenfassung.

Das apparative Linienprofil wird hauptsächlich durch die Beugung an den Spektrographenöffnungen bestimmt. Dieses Beugungsprofil ist durch Beleuchtungsart, Spaltbreite, Blendenöffnung, Brennweite und Wellenlänge gegeben. Dazu kommt noch in geringem Maß die Absorption in den Prismen, die durch wirksame Basisbreite, Absorptionskoeffizient und Wellenlänge bestimmt ist.

Aus der in dieser Arbeit gegebenen Analyse läßt sich für einen Spektrographen mit guter Optik das apparative Linienprofil bei Kenntnis der Apparatekonstanten berechnen. Es läßt sich bei jeder Änderung der Spektrographendaten die Änderung des Linienprofils voraussagen. Das praktische Auflösungsvermögen kann so weitgehend angegeben und der Spektrograph wechselnden Aufgaben angepaßt werden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Dr. WALTHER GERLACH und Herrn Professor Dr. WALTER ROLLWAGEN meinen herzlichsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Hinweise und

Ratschläge abstatten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Hilfe gedankt, welche sie Herrn Professor GERLACH für die Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung stellte.

Literatur.

- [1] GERLACH, W., u. W. ROLLWAGEN: *Naturwiss.* **25**, 370 (1937). — *Metallwirtsch.* **43**, 1093 (1937). — [2] BURKHARDT, H., u. H. MOSER: *Optik* **9**, 163 (1952). [3] BRANDMÜLLER, J., u. H. MOSER: *Sitzgsber. bayer. Akad. Wiss.* **1952**, Nr. 14, 181. — [4] KORTÜM, G., u. H. MAIER: *Z. Naturforsch.* **8a**, 235 (1953). — [5] KESSLER, K. G., and R. A. WOLFE: *J. Opt. Soc. Amer.* **37**, 133 (1947). — ENGSTROM, R. W.: *J. Opt. Soc. Amer.* **37**, 420 (1947). — [6] SCHUSTER, A.: *Astrophys. J.* **21**, 197 (1905). — [7] CITTIERT, P. H. VAN: *Z. Physik* **65**, 547 (1930). — [8] STOCKBARGER, D. C., and L. BURNS: *J. Opt. Soc. Amer.* **23**, 379 (1933). — [9] KING, G. W., and A. G. EMSLIE: *J. Opt. Soc. Amer.* **41**, 405 (1951). — [10] KECK, P. H.: *Optik* **1**, 144, 169 (1946). — [11] BRANDMÜLLER, J.: *Habil.-schrift München* 1954. — [12] HAMMER, K.: *Spectrochim. Acta* **2**, 107, 365 (1941).

München, I. Physikalisches Institut der Universität.

Zum Wachstum dünner Schichten.

Von

G. CARIO und J. H. KALLWEIT.

Mit 11 Figuren im Text.

(Eingegangen am 2. Oktober 1954.)

Es wird versucht, den Wachstumsmechanismus dünner Schichten mit Hilfe der FRENKELschen Theorie der Adsorption zu deuten.

Problemstellung.

Die Physik dünner Schichten hat im Laufe der vergangenen Jahre immer mehr an Bedeutung gewonnen. Eine große Anzahl von Autoren untersuchte die Besonderheiten, die Substanzen in dünner Schicht zeigen. Dennoch besteht heute noch eine gewisse Schwierigkeit in der genauen Reproduzierbarkeit der angegebenen Werte, sei es bezüglich optischen und elektrischen Verhaltens oder bezüglich der Schichtstrukturen. Vieles weist darauf hin, daß es gerade bei dünnen Schichten viele Parameter gibt, die die Meßergebnisse beeinflussen können, und daß es oft versäumt wurde, diese Größen entsprechend zu beachten. Es sind hier drei Hauptgruppen zu unterscheiden, und zwar 1. solche, die vor, 2. die während und 3. die nach der Schichtkondensation wirksam sind. Sie sind natürlich im Endeffekt miteinander verknüpft. Das trifft vor allem für 1. und 2. zu. In dieser Arbeit werden hauptsächlich die Vorgänge während des Aufdampfens untersucht werden. Den Mechanismus der Kondensation, wenn ein Dielektrikum von einem Dampfstrahl von Metallatomen getroffen wird, beschrieb schon KNUDSEN [1]. Eine ausführliche Theorie gab FRENKEL [2]. Unabhängig von ihm kam schon vorher LANGMUIR [3] zu ähnlichen Ergebnissen. Es soll hier zunächst eine kurze Zusammenfassung der FRENKELschen Gedanken gegeben werden. An Hand der FRENKELschen Theorie der Adsorption wird dann der Wachstumsmechanismus, wie ihn experimentelle Arbeiten zeigten, gedeutet.

KNUDSEN beobachtete, daß die Kondensation eines Atomstrahles nur dann erfolgt, wenn die Temperatur der Fängerfläche niedriger als eine kritische Temperatur T_{kr} war. Bei $T > T_{kr}$ blieb die getroffene Fläche völlig rein, als ob die Atome vollständig reflektiert wären. LANGMUIR und FRENKEL zeigten aber, daß der Effekt der kritischen Temperatur ein Resultat der Kondensation der die Oberfläche treffenden Atome und darauffolgender Verdampfung ist, im Zusammenhang mit einer ausgesprochenen Abhängigkeit der Wiederverdampfungsgeschwindigkeit von der Temperatur. Die „mittlere Verweilzeit“ τ eines Atomes ergibt sich nach FRENKEL zu

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u_0}{kT}}.$$

wobei τ_0 die Schwingungsperiode um die Gleichgewichtslage (senkrecht zur Oberfläche) u_0 die Auslösearbeit und T die absolute Temperatur bedeutet¹.

Der Mittelwert der Kondensationszeit hängt also von der Temperatur der Fängerfläche und ihrer Affinität zu dem auftreffenden Atom ab. u_0 wird durch das Aufdampfmaterial bestimmt. Es ist aber andererseits auch eine Funktion der Temperatur. Während dieser mittleren Verweilzeit gibt das Atom seine Energie an die Fängerfläche ab und nimmt an ihrer Wärmebewegung teil. Nach dieser Zeit verläßt es wieder die Oberfläche. Aber entscheidend ist hier, daß dieses nicht entsprechend einem Reflexionsmechanismus erfolgt, sondern die Wiederverdampfung geht nach allen Richtungen vor sich und mit einer MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung, wie sie die Temperatur der Fängerfläche bedingt. Ist der Atomstrahl nicht genügend intensiv (nicht in bezug auf seine Geschwindigkeit, sondern auf die Anzahl der in der Zeiteinheit auftreffenden Atome), so wird sich an der Oberfläche eine verhältnismäßig undichte monatomare Schicht bilden. Eine endgültige Adsorption findet nach FRENKEL dann statt, wenn ein Atom von einem zweiten getroffen wird und einen „Zwilling“ gebildet hat. Die Affinität gleichartiger Metallatome zueinander ist natürlich größer als die eines Metallatoms zu der dielektrischen Fängerfläche. Es muß bei einer Wiederverdampfung der Zwilling als Ganzes verdampfen. Das ist aber sehr unwahrscheinlich. Die Zwillingbildung wird während des Aufdampfens zwangsläufig beginnen, wenn die Zahl der Atome, die gerade adsorbiert ist, durch die kontinuierliche Zuführung neuer Atome einen kritischen Wert erreicht hat, wo eine zweite Schicht entstehen muß. Zu diesem Zeitpunkt wird sich der Fällungsprozeß stark beschleunigen, denn die neuen Atome verbinden sich in fester Phase nicht mit dem Dielektrikum selber, sondern mit affinen Atomen. Die Adhäsionskraft wird die Auslösearbeit stark erhöhen. Die kritische Temperatur T_c von KNUDSEN entspricht nach diesem Modell der kritischen Oberflächentemperatur, durch die die mittlere Verweilzeit so groß wird, daß in der ersten Adsorptionsschicht die Zahl der adsorbierten Atome (in Gestalt von Zwillingen) den kritischen Wert erreicht hat. Weiter erklärt dieses Modell die Tatsache, daß die Adsorption von Gasmolekülen an festen Körpern z.B. Gefäßwänden meist in einer monomolekularen Schicht erfolgt. Hier ist es nämlich so, daß die Adhäsion der Gasmoleküle zueinander kleiner ist, als ihre Affinität zum festen Körper. Soweit der qualitative Überblick der FRENKELschen Arbeit. Dieses Modell soll nun zur Deutung der

¹ Eine zusammenfassende Ableitung des Ausdruckes $\tau = \tau_0^{u_0/kT}$ gibt FRENKEL in seinem Buch „Kinetic Theorie of Liquids“, Oxford 1947. Zu beachten ist, daß u_0 die Auslösearbeit im System Metall—Dielektrikum bedeutet. Quantitative Aussagen über diese Größen lassen sich noch nicht machen.

experimentell gefundenen Strukturen dienen. Denn durch die Länge der mittleren Verweilzeit τ wird die Beweglichkeit der Atome an der Oberfläche bestimmt. Die Struktur der endgültig kondensierten Schicht ist natürlich während ihres Entstehens von der Beweglichkeit der Atome entscheidend abhängig.

Fig. 1—4 zeigen Goldschichten, die auf Zaponlackfolie aufgedampft wurden, in 150000facher Vergrößerung¹. Die Struktur zeigt den seit

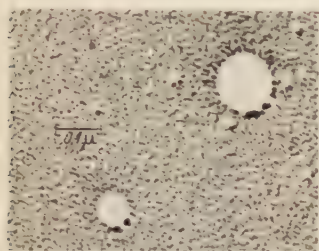


Fig. 1. Dicke 45 Å.

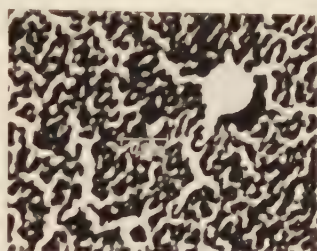


Fig. 2. Dicke 50 Å.

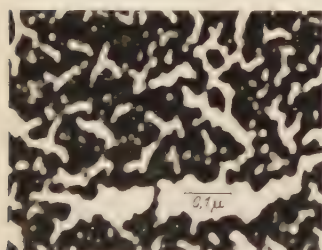


Fig. 3. Dicke 90 Å.



Fig. 4. Dicke 210 Å. Die Schicht absorbiert den Elektronenstrahl fast vollständig.

Fig. 1—4 zeigen Goldschichten, die bei einem Vakuum von $5 \cdot 10^{-5}$ auf Zaponlackfolie aufgedampft wurden. Die Dickenangaben beziehen sich auf die Wagungsdicke.

langem bekannten Zusammenhang, daß die Kristallite mit zunehmender Schichtdicke größer werden, wobei sich die Zwischenräume scheinbar geändert haben. Die Figuren lassen erkennen, daß die auf die Fängerfläche aufgetroffenen Atome nicht sofort endgültig adsorbiert sein können. Die Verteilung müßte dann vollkommen statistisch sein. Das würde aber zwangsläufig eine homogene Schicht bedeuten. Betrachten wir nun ein Atom, das auf die Fängerfläche aufgedampft wird. Es wird zunächst festgehalten werden und seine Energie an die Fängerfläche abgeben. Es wird aber an ihrer Wärmebewegung teilnehmen. Dadurch kann es nach einer Zeit τ einen nach außen gerichteten Impuls bekommen, ohne daß

¹ Die Aufnahmen wurden in der Forschungsanstalt für Landwirtschaft im Institut für Biochemie des Bodens durchgeführt. Herrn Professor Dr. FLAIG und Herrn Dr. BEUTELSPACHER danken wir für ihre freundliche Hilfe.

dabei eine Vorzugsrichtung ausgebildet ist. Die Größe des Impulses richtet sich nach der Temperatur der Fängerfläche, allerdings nur entsprechend einer MAXWELL-Verteilung. Das Atom besitzt also eine gewisse Beweglichkeit. Es läßt sich beobachten, daß mit zunehmender Beweglichkeit die Kristallite nach endgültiger Adsorption größer sind. Fig. 5 zeigt eine Goldschicht in 150000facher Vergrößerung. Es ist kaum anzunehmen, daß die statistische Verteilung der Atome im Atomstrahl Singularitäten aufweist. Jede Stelle der Folie wird gleich stark bedampft. Trotzdem ist die Kristallitdichte in einem scharf begrenzten

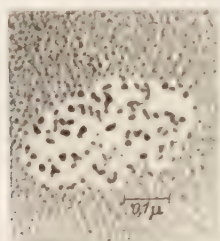


Fig. 5. Fehlstelle in einer Goldschicht. Vergrößerung 150000mal. Dicke etwa 50 Å.

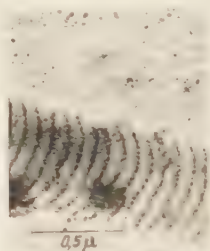


Fig. 6. Trichocystis von *Paramecium caudatum* in 60000facher Vergrößerung, mit Gold bedampft.

Bereich geringer als in der Umgebung. Betrachtet man die dort befindlichen Kristalle, erkennt man, daß sie weit größer sind als der Durchschnitt der Kristallite außerhalb dieses Bereiches. Wahrscheinlich besitzen sie auch größere Dicke. Sie erscheinen viel dunkler und können auf Grund ihrer Dicke den Elektronenstrahl stärker absorbieren. Man kann sagen, daß der ausgezeichnete Bezirk in Fig. 5 dieselbe Goldmenge erhalten hat wie die Umgebung. Daraus folgt: größere Beweglichkeit — größere Kristallite, größere Abstände der Kristallite — größeres Volumen. Umgekehrt kann die verschiedenen große Beweglichkeit als Anhaltspunkt für die Trägerstruktur benutzt werden. Ein mit Gold bedampftes Bakterium diene als Beispiel. Fig. 6, ein Werkphoto von AEG-Zeiss, zeigt Trichocystis von *Paramecium caudatum*. Man erkennt deutlich die Riffelung auf dem Körper. Überall dort, wo diese Streifen entstanden sind, fehlen in den Zwischenräumen die kleineren Kristallite. Sie müssen zusammengewandert sein. Bei gleicher Temperatur und gleicher Atomstrahlintensität vermag demnach die Struktur der Fängerfläche die Schichtbildung zu beeinflussen. Es sei hierbei aber auf folgendes hingewiesen. Schichtstrukturen können nur durch Elektronenmikroskopaufnahmen sichtbar gemacht werden. Die Durchstrahlung mit der dadurch verbundenen Wärmeentwicklung kann aber durchgreifende Veränderungen bewirken. Es sei hier vor allem auf die Untersuchungen von HANSSEN [6] hingewiesen. Eine Struktur wie in Fig. 5 kann auch dadurch erzeugt werden, daß die Schichtkristalle infolge Erwärmung

durch den Elektronenstrahl zusammenlaufen. Derselbe Effekt kann auch durch Tempern der Schicht erzielt werden. Für Fig. 5 trifft beides wahrscheinlich nicht zu, da die Struktur nur in einem sehr kleinen Bereich verändert ist. Fig. 6 läßt sich keinesfalls mit Erwärmungseffekten allein erklären. Weiter ist es nicht zulässig, zwangsläufig auf größere Kristalldicke zu schließen, wenn die Kristalle im Elektronenmikroskopbild dunkler erscheinen. Bei sehr dünnen Schichten überwiegt der Einfluß der BRAGGSchen Reflexionen. Weiter nimmt die Absorption des Elektronenstrahles nicht streng linear mit der Dicke zu. Es sei auch hier auf die Arbeiten von HANSEN ⁶ hingewiesen. Die Strukturänderung durch veränderte Strahlungsintensität läßt sich ebenfalls mit der FRENKELschen Theorie erklären. Es sind hier vier Fälle zu unterscheiden:

1. T der Fängerfläche $< T_{kr}$, verdampfende Menge klein,
2. T der Fängerfläche $< T_{kr}$, verdampfende Menge groß,
3. T der Fängerfläche $> T_{kr}$, verdampfende Menge klein,
4. T der Fängerfläche $> T_{kr}$, verdampfende Menge groß.

1. Alles wird sofort absorbiert, es wird eine homogene Schicht entstehen. Nach neueren Untersuchungen von BUCKEL ¹¹ scheinen auch bei tiefsten Temperaturen kondensierte Schichten kristallin zu sein. Es ist auch erklärbar, da die Ordnungsenergie sehr klein ist. Wie die Struktur in statu nascendi aufgebaut ist, entzieht sich jedoch unseren Beobachtungsmöglichkeiten.

2. Die Kristallite werden noch sehr feinkristallin sein.

3. Die Kristallite sind größer. Ihr Abstand ist gewachsen, die Größe der Kristallite wird dabei stark von u_0 bestimmt.

4. Dieser Fall entspricht den Bedingungen, die meistens bei Herstellung dünner Aufdampfschichten vorliegen. Hier wird sehr schnell eine kritische Dichte erreicht sein, die verstärkte Zwillingsbildung und damit schnellere endgültige Adsorption bedingt. Es braucht nicht zu sein, daß sich ein einzelner Kristallit durch Anwachsen und Vergrößern auf Kosten von kleineren Kristalliten weiter als Einkristall ausgebildet hat. Größere Kristallite können zusammengewachsen sein. Der Bildungsmechanismus kann wie folgt beschrieben werden: Ein neu hinzukommendes Atom trifft entweder direkt auf ein vorhandenes Atom, wird also bevorzugt zum Dickenwachstum beitragen, oder es trifft irgendwo in den Zwischenraum. Wenn es nach einer gewissen Zeit seine Beweglichkeit eingebüßt hat, wird es irgendwo angebaut werden. Es wird also irgendwo den Abstand zu seinem Nachbarn verengen. Ein anderes Atom wird dann auf Grund einer Art Rückkopplungseffektes bevorzugt an dieser Stelle adsorbiert werden, und zwar weniger von der Unterlage, als vom Kristallit selbst. Für diesen Mechanismus könnte vielleicht die sehr geringe Wischfestigkeit der dünnen Schichten sprechen. Vielleicht

auch die Tatsache, daß die ersten Kristallite meist globular sind, d.h. statistisch symmetrisch um ein Zentrum aufgebaut wurden. Nun zeigen aber die Aufnahmen, daß die Kristallite nach Erreichen einer bestimmten Größe scheinbar zusammenrücken und Zwischenräume entstehen lassen, die größer sind als die in den zuerst entstehenden dünnen Schichten. Große Risse in der Struktur, wie z. B. in Fig. 3 entstehen hauptsächlich durch Erwärmung im Elektronenmikroskop. Die Auflockerung der Schicht wie in Fig. 2 kann wie folgt erklärt werden: Man darf nicht vergessen, daß die dünneren Stellen der Schicht einer weit geringeren Bedampfungsintensität ausgesetzt waren als die dickeren Stellen. Dort wird die Unterlage sehr viel stärker erwärmt werden und damit die Wahrscheinlichkeit der Wiederverdampfung erhöht. Daraus folgt aber größere Beweglichkeit. Andererseits tritt viel schneller die kritische Dichte ein. Es werden sich nach Bildung eines Zwillings die Atome dort bevorzugt adsorbieren. Die wiederverdampften Einzelatome können auf Grund ihrer größeren Beweglichkeit leichter dorthin gelangen. Es ist daher möglich, daß örtliche Unstetigkeiten, die wie Risse aussehen, entstehen können. Bei genügender Bedampfungsdauer werden auch die Zwischenräume mit Kristalliten ausgefüllt. Für diesen Wachstumsmechanismus spricht der Umstand, daß Schichten gleicher Enddicke, die langsamer entstanden sind, sehr viel feinkristalliner erscheinen (4). Erwiesen erscheint, daß die Kristallite beim Wachsen zunächst runder sind und später erst ihre willkürliche Form annehmen. Ob sie sogar als Kugeln vorliegen, ist schwer zu entscheiden. Es könnte das mit der GRAF'schen Hypothese übereinstimmen (5), daß jeder sich bildende Kristall zunächst als Kugel ausgebildet wird. GRAF postuliert das allerdings nur beim Wachsen aus der flüssigen Phase. Unverständlich bleibt hierbei, wie sich eine Kugelform der Kristallite bei dünnsten Schichten, die annähernd nur noch 50 Atome enthalten, unter Beibehaltung ihrer Kristallstruktur bilden kann. Ein Kristallit, der aus einem Zwilling entsteht, ist zunächst bestimmt völlig angeordnet. Zur Anordnung der Atome im Kristallgitter muß noch eine zusätzliche Ordnungsenergie zugeführt werden. Diese ist allerdings sehr gering, so daß die Wärme der Fängerfläche immer ausreichen würde, wie die Arbeiten von BUCKEL zeigen. Jedenfalls muß zusammen mit dem Wachsen ein Einordnen in ein Kristallgitter stattfinden. Die Struktur der Schichten, wie sie die Aufnahmen zeigen, scheint keinen stabilen Zustand darzustellen. Durch nachträgliches Erwärmen wird die Struktur verändert, und zwar derart, daß die Kristallite zusammenfließen und große kugelege Kristalle bilden, die dann relativ wärmeunempfindlich sind (6).

Eine notwendige, wenn auch nicht hinreichende Voraussetzung zur Bestätigung der FRESKEL'schen Theorie ist es, daß die Geschwindigkeit und der Auftreffwinkel der aufgedampften Atome ohne Einfluß auf die

Schichtstruktur sein müssen. LEVINSTEIN [7] zeigte, daß Atome verschiedener Geschwindigkeit nicht verschiedene Strukturen ergeben. Einige Arbeiten bestätigen die Tatsache, daß es für die Schichtstruktur ohne Einfluß ist, ob eine geringere Schichtdicke durch größeren Abstand Fängerfläche-Aufdampfquelle oder durch Keilwirkung erzeugt wird. Nur bei extrem schräger Inzidenz ergeben sich Abweichungen. Das darf nicht verwechselt werden mit der Schrägbedampfung zur Erzeugung von Schatten zwecks besserem Erkennen z. B. biologischer Präparate. Andererseits läßt sich auch hier das Kriechen der Aufdampfschichten erkennen, d. h. die geometrische Schattenlinie ist stark verwischt.

Nach FRENKEL kann eine homogene — besser sehr feinkristalline — Schicht nur dann entstehen, wenn die Temperatur der Fängerfläche $< T_{kr}$ ist (Kühlung der Fläche) oder aber die Auslösearbeit sehr groß ist. Beides ist bestätigt. Fall 1 wurde von SUHRMANN und SCHNACKENBERG bestätigt [8]. Sie untersuchten die Zunahme der Leitfähigkeit von dünnen Metallschichten als Funktion der Temperatur. Die Schichten wurden zunächst auf einer mit N_2 gekühlten Fläche kondensiert. SUHRMANN und SCHNACKENBERG mußten aus ihren Versuchen folgern, daß diese Schichten zunächst äußerst feinkristallin waren, dazu mußten aber auch noch ein Teil der aufgedampften Atome völlig ungeordnet kondensiert werden. Eine Ordnung trat erst bei Erwärmung ein. Sie folgerten das aus einer irreversiblen Zunahme der Leitfähigkeit. LEVINSTEIN [7] verifizierte Fall 2. Er bedampfte Gold als Fängerfläche mit Cadmium. Während sich Cd auf Glaträgern kristallin niederschlägt, hat es auf Goldfolien eine fast amorphe Struktur. Die Affinität von Au zu Cd ist natürlich größer als die von Cd zu Glas. u_0 wird also stark erhöht werden, wenn Cd auf Au aufgedampft wird. Das bedingt sofort eine größere mittlere Verweilzeit und wirkt in derselben Richtung wie eine Erniedrigung der Temperatur der Fängerfläche.

LEVINSTEIN berichtet von weiteren Experimenten, die als Bestätigung der FRENKELschen Theorie aufgefaßt werden können. Er untersuchte eine Reihe von Metallen und fand, daß sie entsprechend ihrer Struktur, die sie in dünner Schicht zeigen, in drei Gruppen eingeteilt werden können. Gruppe 1 zeigt sehr feinkristalline bzw. amorphe Strukturen. Es sind fast alles Metalle mit einem Siedepunkt über 1900 °C. Es gehören unter anderem zu dieser Gruppe: W, Ta, Ir, Rh, Nb, Ge, Si. Bei Gruppe 2 liegen die Schmelzpunkte zwischen 600 und 1900 °C. Sie zeigen scharfe Elektronenbeugung, die allerdings bei extrem dünnen Schichten etwas diffuser wird. Es sind dies unter anderem: Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Co, Cr, Mn, Ti, Be, Sn, Pd, Pt. Der Schmelzpunkt der Metalle der Gruppe 3 liegt unterhalb 660 °C. Es sind: Bi, Te, Cd, Zn, Mg, In, Tl. Eine Änderung des Vakuums bewirkt in Gruppe 1 keine Strukturänderung, in Gruppe 2 werden die Kristallite kleiner und ihre

Schicht erscheint ab einem bestimmten Dampfdruck tiefschwarz (Verwahren von Metallschichten). In Gruppe 3 können sich bei Änderung des Druckes bevorzugte Orientierungen der Kristallite bilden. Kristalltexturen sind auch von HIRSCH und Mitarbeitern¹⁹ gefunden worden.

Nun kann man noch die Frage stellen, wo an der Unterlage die Zwillinge aufgebaut werden. Folgende Hypothese könnte eine Erklärung



Fig. 7. Kristallitbildung um ein Loch in der Trägerfolie. Erläuterungen im Text.

geben: Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an Zaponlackfolien ausgeführt. Zaponlack ist eine etwa 3%ige Lösung von Dinitroglukose in Amylacetat. Der Polymerisationsgrad ist nicht genau bekannt, ist aber von der Größenordnung 100. Nimmt man

nun an, daß jedes Kettenmolekül ein Atom binden kann, etwa mit einem ungesättigten Ende, so ergibt sich daraus ein mittlerer Abstand von Kristallisationskern zu Kristallisationskern von etwa 40 Å. Das

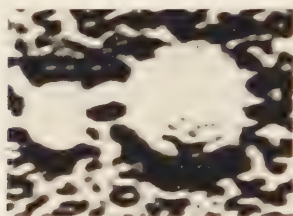


Fig. 8. Elektronenmikroskopieaufnahme zu Fig. 7.

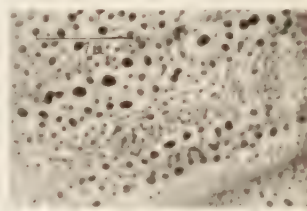


Fig. 9. Elektronenmikroskopieaufnahme, Vergrößerung um 1000, 100000mal Vergrößerung des Lochs.

entspricht dem tatsächlich beobachteten kleinsten mittleren Abstand von Kristalliten auf Zaponlackfolie.

Sind Löcher in der Folie, lassen sich weitere Beobachtungen anstellen. Um ein Loch herum wird die Folie etwas durchhängen. Eine Seite dieses Folienstückes wird dann bei Schrägbedampfung im Schatten des Atomstrahles liegen und nicht bedampft werden können, während die andere Seite erst wenig, dann mehr getroffen werden kann. Die obere Kante besitzt nun anscheinend eine besondere Adsorptionskraft. Sie ist dadurch zu erklären, daß man annimmt, daß dort, wo die Folie abknickt, die Polymere der Fängerfläche Unstetigkeiten in der gegenseitigen Bindungskraft zeigen. Diese wirken sich nach außen als zunehmende Adsorptionskraft aus. Daß Spannungen in der Unterlage die Wachstumsrichtungen orientieren können, erscheint gesichert, und zwar dadurch, daß die Kristallite zum Folienloch hin orientiert sind. Es ist also nicht so, daß die hellen Stellen mit dem dunklen Rand die Schatten einer Verunreinigung sind, wie oft angenommen wird. Die Atomstrahlrichtung ist genau umgekehrt. Die Fig. 7 zeigt die schematische Anordnung dieses Vorganges, die Fig. 8 das dazugehörige Elektronen-

mikroskopbild. Fig. 1 zeigt an zwei besonderen Stellen das Wachsen der Kristallite an einem Loch in der Folie. Hier ist ersichtlich, daß der große Kristallit ursprünglich aus kleineren bestanden haben muß. Fig. 9 zeigt die Elektronenmikroskopaufnahme einer Silberschicht, bei der die Trägerfolie gerissen war ¹⁰. Es entstanden deutliche Spannungsrisse, die zum Loch hin orientiert waren. Längs der entstandenen Spannungslinien auf dem Rest der Folie ist die Struktur völlig verschieden. Zwar werden die dicken Kristallite durch starke Erhitzung durch den Elektronenstrahl entstanden sein, aber es ist hierbei offen, warum die großen Kristallite nur längs bestimmter Linien auf der Folie entstanden sind. Die feine, gleichmäßige Unterstruktur stammt von einer zweiten Bedampfung her.

Inwiefern nun die Schichtstruktur das optische und elektrische Verhalten bedingt, ist sehr schwer exakt zu entscheiden. Die theoretische Ableitung der optischen und elektrischen Daten aus der Struktur wird hauptsächlich dadurch erschwert, daß man die Kristallite nicht durch einen einheitlichen Ersatzkörper (Kugel oder Ellipsoid) annähern kann und daß die freie Weglänge der Elektronen in Metall größer ist als die größten Durchmesser der Kristallite. Ohne eine Rangfolge der Wichtigkeit aufstellen zu wollen, sei hier nur auf zwei Probleme hingewiesen, die das optische Verhalten zusätzlich ändern können. Zunächst kann durch starke Aufnahme von Luftfeuchtigkeit das optische Verhalten von Schichten auf Glasträgern stark verändert werden, vgl. Fig. 10. Als zweites Beispiel diene Fig. 11. Sie zeigt die Transparenz zweier Goldlegierungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Während die Transparenz von reinem Gold bekanntlich stark frequenzabhängig ist, ist sie hier bei den angegebenen Goldlegierungen annähernd frequenzunabhängig. Die Schichten ergeben einen vorzüglichen Graufilter. Strukturmäßig lassen Elektronenmikroskopaufnahmen von diesen

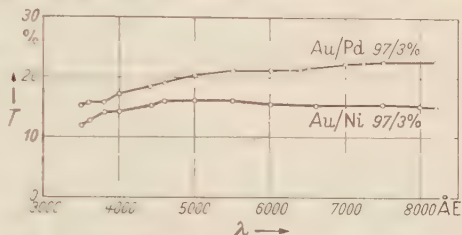


Fig. 10. Die Änderung der Transparenz einer auf Glas aufgedampften Goldschicht als Funktion der Schichtdicke. Durch Luftfeuchtigkeit, rel. 95%, ändert sich die Transparenz bis zu einer Zeit von etwa 5 Tagen, danach ist eine Sättigung erreicht. Untersucht bei $\lambda = 5460 \text{ \AA}$.

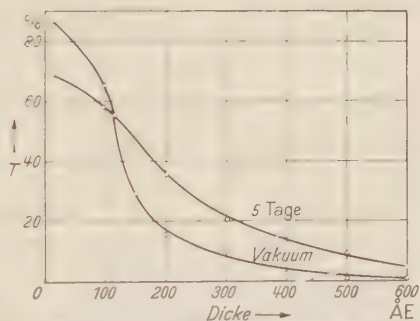


Fig. 11. Die Transparenz von Goldlegierungen als Funktion der Wellenlänge. Dicke der Schicht etwa 200 \AA .

Legierungen und von reinem Gold keinen prinzipiellen Unterschied erkennen.

Abschließend sei eine Tabelle angegeben, die eine Übersicht gibt über die wichtigsten Parameter, auch der vorstehend nicht behandelten, die Unterschiede in der Struktur bewirken können.

Vor dem Aufdampfen:	Materialeigenschaften des Aufdampfstoffes Zusätze bzw. Legierungen Chemische und physikalische Eigenschaften des Trägers Sauerberkeit des Trägers.
Während des Aufdampfens:	Temperatur des Trägers Vakuum bzw. Eigenschaften der Fremdgase Ausheizen bzw. Ionenbombardement Elektrische Aufladungen des Trägers (?) Intensität des Atomstrahles Seine Erzeugung Dauer des Abdampfvorganges Dicke der Schicht.
Nach dem Aufdampfen:	Feuchtigkeitsaufnahme Alterung (Rekristallisation) Elektronenstrahlen Tempern der Schicht.

Ihre Vielzahl läßt erkennen, daß es sehr schwer sein wird, ihre gegenseitige Beeinflussung exakt abzuschätzen. Man erkennt aber andererseits daraus, daß es notwendig ist, bei Untersuchungsergebnissen genaue Angaben über die Versuchsbedingungen zu machen.

Weiter wird es notwendig, die einzelnen Parameter speziell zu untersuchen. Arbeiten dieser Art sind im Gange.

Herrn Dr. J. EULER und Herrn Dipl.-Phys. W. LEHMANN danken wir für anregende Diskussionen.

Literatur.

- [1] KNUDSEN, M.: Ann. Phys. **50** (1916). — [2] FRENKEL, J.: Z. Physik **26** (1924). — [3] LANGMUIR, I.: Phys. Rev. **8**, 149 (1916). — [4] SENNET, R. S., and G. D. SCOTT: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 4 (1950). — [5] GRAF, L.: Z. Metallkde. **42** (1954). — [6] Nach einer freundlichen Mitteilung von Dr. H. J. HANSEN. — Kurze Mitteilung in: Phys. Verh. 1954, 5. Lieferung. — [7] LEVINSTEIN, H.: J. Appl. Phys. **20** (1949). — [8] SUHRMANN, R., u. H. SCHNACKENBERG: Z. Physik **119** (1943). — [9] HILSCH, R.: Z. Physik **138**, 2 (1954). — [10] Die Aufnahme wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Phys. BRAUCKS zur Verfügung gestellt. — [11] BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 2 (1954).

Braunschweig, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Phasen- und Amplitudenmessung durch Elliptizitätsanalyse an Phasenkontrastbildern.

Von

HANS WOLTER.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 10. Oktober 1954.)

Das Verfahren zur Phasen- und Amplitudenmessung an mikroskopischen oder makroskopischen Objekten beruht auf der Überdeckung zweier verschiedener Phasenkontrastbilder, die senkrecht zueinander polarisiert sind. Lage und Form der Schwingungsellipse am Bildort des Objekts geben Amplitude und Phase des Objekts mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung an der Amplitude $\pm 0,4\%$, an der Phase $\pm \lambda/500$. Reproduzierbarkeit $\pm \lambda/1000$. Das Gerät zur Durchführung des Verfahrens ist ein mit polarisiertem Licht arbeitendes Phasenkontrastgerät, dessen Phasenplatte ersetzt ist z. B. durch eine durchbohrte Gips- oder Glimmerplatte. Die hohe Genauigkeit bei bequemen Fertigungstoleranzen beruht unter anderem darauf, daß Polarisatoren nur in phasenunempfindlichen Teilen des Strahlenganges und nagenlos ineinander einzufügende Phasenschieber überhaupt nicht benötigt werden und daß die Dicke der Gips- oder Glimmerplatte nicht genau vorgeschrieben zu werden braucht.

1. Einleitung.

Das Mikroskop erlaubt eine sichere Unterscheidung z. B. verschiedener Bakterienarten voneinander heute nur unter Zuhilfenahme von Färbe- oder gar zeitraubenden Züchtungsverfahren. Eine am lebenden Objekt schnell durchführbare Unterscheidungsmöglichkeit gewinnt man jedoch durch genaue Messung der Phasenverschiebung φ , die das Objekt dem Licht erteilt. Diese hängt mit der Objektdicke d , dem Brechungsindex des Objekts n , dem Brechungsindex des umgebenden Mediums n_0 und der Vakuumwellenlänge λ des benutzten Lichtes nach

$$\varphi \approx 2\pi \frac{d}{\lambda} (n - n_0) \quad (1)$$

zusammen.

Es sind bereits Verfahren bekannt, die eine solche Phasenmessung erlauben könnten. Das Phasenkontrastverfahren nach ZERNIKE führt auf dem Wege über die photographische Photometrie zu einer solchen Phasenmessung, jedoch relativ mühsam und ungenau. Ohne Photometrie leisten Ähnliches die variablen Phasenkontrastverfahren nach OSTERBERG, FRANÇON, KASTLER-MONTARNAL, HARTLEY, TAYLOR und

LOQUIN¹. Diese Verfahren stellen jedoch hohe Anforderungen an die Fertigung und führen zu ungenauen Resultaten, da ihre theoretischen Voraussetzungen sich technisch nur ungenau realisieren lassen.

Das in dieser Arbeit mitgeteilte Verfahren geht dagegen von der genauen Realisierbarkeit aus; in Kauf genommen wird eine etwas größere Kompliziertheit des physikalischen Prinzips, die jedoch für den Benutzer nicht notwendig eine wesentlich größere Kompliziertheit der Auswertung bedingt, da Nomogramme und Tabellen die Rechnung leicht ersetzen können.

2. Prinzip des Verfahrens.

Das Verfahren arbeitet mit zwei verschiedenen Phasenkontrastbildern desselben Objekts, die einander genau decken, aber senkrecht zueinander polarisiert sind. Im Spezialfall kann das eine Bild auch ein Hellfeldbild und das andere ein Phasenkontrastbild sein. Die Struktur des Objekts nach Amplitude und Phase äußert sich dann in diesem Bild durch die von Ort zu Ort, je nach den Objekteigenschaften, varrierende Elliptizität des Lichtes. Form und Lage der Ellipse am Bildort des Objekts werden mit Viertelwellenlängenplatte und Analysator oder anderen hierzu geeigneten Mitteln vermessen und lassen eine genaue Berechnung von Phase und Amplitude des Objekts zu.

3. Ein Ausführungsbeispiel des Geräts zur Durchführung des Verfahrens.

Das Verfahren sei an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Die Fig. 1 veranschaulicht das zur Durchführung des Verfahrens eingerichtete Mikroskop. Das Objekt *a* wird durch das Objektiv *b* auf die Bildebene *c* abgebildet. Beleuchtet wird über den Kondensor *d* und die in der lichtseitigen Brennebene des Kondensors befindliche Lochblende *e*. Kondensor und Objektiv bilden die Lochblende *e* in die beobachterseitige Objektivbrennebene *f* ab. In ihr liegen, wie ABBE gezeigt hat, außer dem direkten Bild der Lochblende, das auch Spektrum nullter Ordnung genannt wird, auch die für das Objekt charakteristischen Seitenspektren seitlich des direkten Lichtes.

Bei ZERNIKES Phasenkontrastverfahren befindet sich in dieser Ebene *f* die Phasenplatte, die das Licht der Seitenspektren um 90° in Phase dreht gegenüber dem Licht des direkten Lochblendenbildes. Diese Phasenplatte ist bei den Verfahren von OSTERBERG, KASTLER und MONTARNAL, HARTLEY, TAYLOR und LOQUIN ersetzt durch kompliziert aus Polarisations-

¹ OSTERBERG, H.: J. Opt. Soc. Amer. **37**, 726, 523 (1947). — OSTERBERG, H., u. G. E. PRIDE: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 64 (1950). — FRANÇON, M., u. G. NOMARSKI: C. R. Acad. Sci. Paris **230**, 1050, 1392 (1950). — KASTLER, A., u. R. MONTARNAL: Nature, Lond. **161**, 357 (1948). — HARTLEY, W. G.: Nature, Lond. **159**, 880 (1947). TAYLOR, E. W., u. B. O. PAYNE: Nature, Lond. **160**, 329 (1950). — LOQUIN, M.: Microscopie **1**, M 47 (1948).

toren und doppelbrechenden Platten aufgebaute Phasenplatten. Diesen Verfahren ist eines gemeinsam. Das Gebiet der Seitenspektren soll von einem Polarisator oder einer doppelbrechenden Platte wohlbestimmter Eigenschaften bedeckt sein, und in das kleine Gebiet des Spektrums nullter Ordnung soll eine andere polarisierende oder doppelbrechende Platte mit ebenfalls sehr genau festgelegten Eigenschaften, insbesondere einer bestimmten Phasenverschiebung, fugenlos eingelassen sein. Dieser Bedingung kann man in der Praxis nur ungenau genügen, und daraus resultieren entsprechende Ungenauigkeiten der Meßwerte.

Demgegenüber benötigt man bei dem hier mitzuteilenden Verfahren Polarisatoren nur in phasennempfindlichen Teilen des Strahlenganges. Wo doppelbrechende Platten verwendet werden, darf ihre Dicke in den Grenzen variieren, die bei der praktischen Herstellung mühelos eingehalten werden können. Fugenlos ineinander einzufügende Teile werden an keiner Stelle benutzt.

Im Ausführungsbeispiel wird in die beobachterseitige Objektivbrennebene eine doppelbrechende Platte, z.B. eine Glimmer- oder Gipsplatte gelegt, die im Bereich des direkten Lichtes (des Spektrums nullter Ordnung) durchbohrt ist.

4. Die Wirkungsweise des Verfahrens.

Um die Wirksamkeit dieser Maßnahme zunächst möglichst einfach erklären zu können, stellen wir uns zunächst vor, daß diese Glimmerplatte so mit Caedax, Kanadabalsam oder dergleichen zwischen Glasplatten eingebettet ist, daß für die eine Hauptschwingungsrichtung des Kristalls der Brechungsindex der Platte mit dem des Einschlußmediums übereinstimmt. Von dieser Voraussetzung werden wir uns dann später um der einfacheren Realisierbarkeit willen wieder befreien. Solange jedoch die Einbettung dieser Voraussetzung entspricht, wird für diese Hauptschwingungsrichtung ein einfaches Hellfeldbild resultieren. Liegt also der Polarisator z vor der Lochblende oder im Kondensor mit seiner Polarisationsrichtung in dieser Hauptschwingungsrichtung des Kristalls, dann erscheint auf der Bildebene ein Hellfeldbild dieser Polarisationsrichtung. Wird dagegen der Polarisator z in eine um 90° abweichende Stellung gedreht, so erscheint in der Bildebene eine Art Phasenkontrastbild, z.B. das Phasenkontrastbild nach ZERNIKE, wenn die doppelbrechende Platte eine Viertelwellenlängenplatte ist.

Die Fig. 2 zeigt die Lichtvektoren in üblicher Darstellung in der GAUSSschen Zahlenebene. Längs der reellen Achse vom Punkte 0 zum Punkte 1 gezeichnet ist der Lichtvektor, der im objektfreien Bildteil

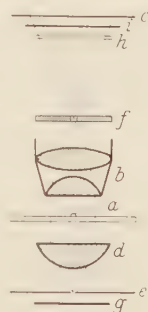


Fig. 1. Skizze des Geräts zur Durchführung des Verfahrens. f ist eine durchbohrte Gipsplatte, a ist das Objekt, es wird vom Objektiv b auf die Bildebene c abgebildet.

herrscht. Wenn wir annehmen, daß das Objekt selbst nur einen verschwindend kleinen Bruchteil der sonst leeren Gesichtsfeldfläche einnimmt, dann gibt dieser Vektor auch zugleich das Spektrum nullter Ordnung. Das zu vermessende Objekt möge die Phase des Lichtes um den Winkel q verzögern und die Amplitude vom Werte 1 auf den Wert a schwächen. Dann hat sein Lichtvektor in der GAUSSschen Zahlenebene die Lage, die in Fig. 2 durch φ und a bezeichnet ist. Dieser Lichtvektor liegt in der einen Polarisationsrichtung am Bildort des Objekts unmittelbar vor.

Für die andere Polarisationsrichtung werden die Seitenspektren um den Winkel τ durch die doppelbrechende Platte phasengedreht und der

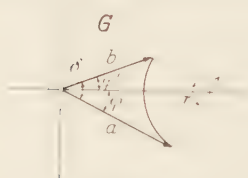


Fig. 2. Lichtvektoren in der GAUSSschen Zahlenebene. a und φ sind Amplitude und Phase des Objekts. τ ist der Winkel, um den die Gipsplatte für eine der beiden Polarisationsrichtungen die Seitenspektren in Phase dreht.

Lichtvektor am Bildort des Objekts nimmt daher, wie Fig. 2 zeigt, für diese zweite Polarisationsrichtung die Lage an, die durch den Winkel φ' und die Amplitude b gekennzeichnet ist. Der Lichtvektor, der den ursprünglichen Seitenspektren entspricht, ist in Fig. 2 gestrichelt gezeichnet; der Lichtvektor der Seitenspektren nach ihrer Phasendrehung um den Winkel τ ist dort punktiert gezeichnet.

Nennen wir die Polarisationsrichtung, die das Hellfeldbild aufweist, die x -Richtung und die andere Polarisationsrichtung die y -Richtung, orientieren wir ferner beide Koordinatenachsen x, y so, daß sie vom Beobachter her gesehen ein Rechtssystem bilden, so wird die Schwingung am Bildort des Objekts beschrieben durch

$$y = b \cos(\omega t + \varphi'), \quad (2)$$

$$x = a \cos(\omega t - q). \quad (3)$$

(t = Zeit; ω = Kreisfrequenz.) Der Polarisator g liegt unter 45° mit seiner Polarisationsrichtung zu diesen Achsen. Die Phasenverschiebung dieser Schwingungsellipse

$$\delta = \varphi' + q \quad (4)$$

und die Hauptachsenlage im x, y -System können dann so vermessen werden, wie es in der Polarisationsoptik seit langem bekannt ist. Zum Beispiel kann man hierzu irgendwo im Mikroskoptubus, etwa nahe vor der Bildebene eine Viertelwellenlängenplatte h und einen Polarisator i so anbringen, wie Fig. 1 das andeutet. Viertelwellenlängenplatte und Analysator werden dann am genauesten so lange gedreht, bis das Objekt optimal dunkel erscheint. Dann ist sichergestellt, daß die Viertelwellenlängenplatte mit ihren Hauptschwingungsrichtungen parallel zu den Hauptachsen der Ellipse liegt, die Analysatorsperrichtung weist dann in

eine der Diagonalen des Rechtecks, das der Ellipse hauptachsenparallel umschrieben ist (s. Fig. 3). Diese Lage heiße eine „ausgezeichnete Analysatorstellung“. Wir bezeichnen den Winkel, den diese Diagonale mit der x -Richtung bildet, als χ_1 . Dreht man die Viertelwellenlängenplatte anschließend um 90° und stellt den Analysator erneut auf Dunkelheit des Objekts, so gibt seine Analysatorsperrichtung (zweite „ausgezeichnete Analysatorsperrichtung“) jetzt den Winkel χ_2 zwischen der zweiten Diagonalen und der x -Achse.

Als Nullpunkt der Winkelmessung verwendet man aber zweckmäßiger nicht die x -Richtung, sondern die Analysatorsperrichtung für den Fall, daß man den objektfreien Gesichtsfeldteil auf Dunkelheit eingestellt hat. Da für diesen objektfreien Gesichtsfeldteil die Lichtschwingung durch die Gln. (2 und 3) mit den Konstanten $a = b = 1$ und $\varphi = \varphi' = 0$ dargestellt wird, also durch eine zu einer Strecke geschrumpfte Ellipse, muß das Gesichtsfeld dunkel erscheinen, wenn die Analysatorsperrichtung in die Winkelhalbierende zwischen x - und y -Achse fllt. Andernfalls sind kleine Fehler durch Nachdrehen des Polarisators g auszugleichen. In dieser Stellung zeigt das Mikroskop ein Bild, wie es als strenges Dunkelfeldbild bekannt ist.

Von dieser Nullstellung aus messen wir die beiden ausgezeichneten Analysatorsperrichtungen durch die Winkel

$$\psi_1 = 45^\circ - \chi_1, \quad (5)$$

$$\psi_2 = 45^\circ - \chi_2. \quad (6)$$

Aus diesen Winkeln erhält man

$$\frac{b^2}{a^2} = \frac{1 \mp |\sin(\psi_1 + \psi_2) \cos(\psi_1 - \psi_2)|}{1 \pm |\sin(\psi_1 + \psi_2) \cos(\psi_1 - \psi_2)|}, \quad (7)$$

$$|\operatorname{tg} \delta| = \left| \frac{\operatorname{tg}(\psi_1 - \psi_2)}{\cos(\psi_1 + \psi_2)} \right|. \quad (8)$$

Die Zwischenrechnung wurde in den Anhang I aufgenommen. Die Winkel ψ_1 und ψ_2 sind als positiv zu rechnen, wenn sie von ihrer Bezugsrichtung nach derselben Seite gezählt werden. Man hat ihnen verschiedene Vorzeichen zu geben, wenn sie von ihrer Bezugsrichtung aus nach verschiedenen Seiten gezählt werden. Welche Seite die positive genannt wird, ist belanglos; ebenso bleibt das Ergebnis unverändert, wenn man statt einer Analysatorstellung die davon experimentell nicht unterscheidbare nach 180° -Drehung des Analysators verwendet. Es ist auch ohne

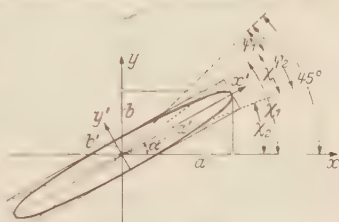


Fig. 3. Schwingungsellipse des Lichtes und ihre Lage zu den Koordinatensystemen.

Einfluß, welche der beiden ausgezeichneten Analysatorstellungen als die erste oder zweite bezeichnet wird.

Diese zweckmäßige Freiheit macht eine anschließende Vorzeichenbestimmung zur Gl. (7) und eine Quadrantenbestimmung für die Phasendifferenz δ zusätzlich zur Gl. (8) erforderlich. Wir setzen voraus $-180^\circ < \delta \leq 180^\circ$.

Wie aus den ausgezeichneten Analysatorstellungen unmittelbar zu entnehmen ist, liegt die große Ellipsenhalfachse in der Winkelhalbierenden des spitzen Winkels zwischen beiden ausgezeichneten Analysatorsperrichtungen. Liegt die große Halfachse näher an der x -Achse als an der y -Achse, so ist $b < a$ und in Gl. (7) gelten die oberen Vorzeichen in Zähler und Nenner; andernfalls gelten die unteren.

Liegt die große Halfachse in demselben Quadrantenpaar, in dem die Analysatorsperrichtung für eingestelltes Dunkelfeld liegt, so ist $|\delta| < 90^\circ$, andernfalls ist $|\delta| \geq 90^\circ$.

Zur noch ausstehenden Festlegung des Vorzeichens von δ ist der Drehsinn der Ellipse aus der Lage der Viertelwellenlängenplatte zu entnehmen. Zunächst sei vorausgesetzt, daß eine Viertelwellenlängenplatte zur Verfügung steht, auf der die schnellere Achse gekennzeichnet ist. Umlaufsinn und Vorzeichen der Phasendifferenz δ sind dann durch folgenden allgemeinen Satz bestimmbar: Wenn die Polarisationsrichtung — d.h. die Analysatorsperrichtung bei Dunkelstellung am Bildort des Objekts — im mathematisch positiven Drehsinn (entgegen dem Uhrzeigersinn) auf kürzestem Wege von der schnelleren Achse her erreichbar ist, dann liegt rechtselliptisches Licht und positives δ vor. Dieser Satz gilt auch dann, wenn das Wort „positiv“ an beiden Stellen durch das Wort „negativ“, „rechts“ durch „links“ und „entgegen“ durch „gleich“ ersetzt wird. Der Umlaufsinn ist dabei so bezeichnet, wie er sich dem Beschauer darstellt, der dem Licht entgegensieht.

Steht nur eine Viertelwellenlängenplatte zur Verfügung, bei der nicht bekannt ist, welche Achse die schnellere ist, so kann die Kennzeichnung — außer nach üblichen Methoden — leicht vorgenommen werden, indem ein Objekt mit kleiner Phasenverschiebung bekannten Vorzeichens vermessen wird. Man spricht dabei probeweise eine der Achsen als die schnellere an. Führt die Messung zu dem richtigen Vorzeichen der Phasendifferenz, so kennzeichnet man die zunächst probeweise als schnellere angesprochene Achse endgültig; andernfalls die um 90° abliegende Achse als die schnellere.

5. Auswertung der Messung.

Da aus den Gln. (7) und (8) unter Ergänzung durch die Vorzeichen- und Quadrantenbestimmung sowohl δ als auch b/a bekannt sind, können die letzten Endes interessierenden Größen q und a hieraus nach den im

gezeigt ist, geschieht das mit Hilfe der Gleichungen:

$$a_0^2 = a^2 + 2(1 - \cos \sigma) + 2a \{ \cos(\varphi - \sigma) - \cos \varphi \}, \quad (15)$$

$$a_0 \cdot \cos \varphi_0 = a \cdot \cos \varphi + \frac{a_0^2 - a^2}{2}. \quad (16)$$

7. Auswertung durch Konstruktion.

Die Rechnung von Gl. (9) bis (16) kann durch eine einfache Konstruktion entsprechend Fig. 5 ersetzt werden, wenn deren Genauigkeit für den jeweiligen Zweck als ausreichend angesehen wird. Auf den Schenkeln des Winkels δ werden vom Scheitel O aus zwei Strecken a' und b' abgetragen, die sich wie $a:b$ verhalten, sonst beliebig sind und in den Punkten A, B enden. Über AB als Basis wird das gleichschenklige Dreieck mit Basiswinkeln $90^\circ - \frac{\tau}{2}$

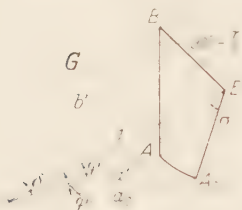


Fig. 5. Konstruktion der gesuchten Amplitude a_0 aus den bekannten Größen $\delta, b/a, \tau$ und σ .

(d.h. mit dem Winkel τ an der Spitze) errichtet; seine Spitze, der Punkt E , ist der Einheitspunkt der GAUSSschen Zahlenebene, deren Nullpunkt der Scheitel O ist. Die gesuchte Phase φ ist der Winkel AOE , und die gesuchte Amplitude a ist gleich a' , gemessen in der Strecke OE als Längeneinheit. Die Reduktion, falls $\sigma \neq 0$, geschieht durch Schwenken der Strecke EA um den Winkel σ und den Punkt E als Drehzentrum. Geht dabei A in A_0 über, so ist $OA_0 = a_0$ und der Winkel $A_0OE = \varphi_0$.

Bei dieser Konstruktion kann gegebenenfalls leicht auch eine Absorption in der Kristallplatte berücksichtigt werden, und zwar offenbar auch dann, wenn die Absorption für beide Polarisationsrichtungen verschieden sein sollte. Die trigonometrische Rechnung, die dieser Konstruktion entspricht, ist analog der im Ausfallbeispiel angeführten durchführbar.

8. Vereinfachte Auswertung in Spezialfällen.

Die Wahl der Winkel σ und τ ist nicht kritisch; es hat sich in der Praxis als zweckmäßig erwiesen, σ ungefähr gleich 0 oder 90° und τ ungefähr gleich 180° zu wählen, da in diesem Fall die Meßgenauigkeit besonders groß ist. Jedoch ist auch ein τ ungefähr gleich 90° noch sehr günstig, während ein τ nahe 0° schlechte Meßgenauigkeit zur Folge hätte.

Für $\tau = 180^\circ$ vereinfacht sich das Gleichungssystem (9) bis (14) auf

$$\operatorname{ctg} \varphi = \operatorname{ctg} \delta + \frac{1}{b \sin \delta}, \quad (17)$$

$$\frac{b}{a} \cos(\delta - \varphi) - \cos \varphi = \frac{b^2}{a^2} - 1. \quad (18)$$

Für Objekte mit geringer Absorption, also für $a \approx 1$ läßt sich die Messung dadurch vereinfachen, daß die Viertelwellenlängenplatte stets in Dunkelfeldstellung steht und nur der Analysator so lange gedreht wird, bis das Objekt optimal dunkel erscheint. Hierzu sei der Analysator um den Winkel γ_1 aus der Dunkelfeldstellung zu drehen. Dann wird die Viertelwellenlängenplatte um 90° gedreht und der Analysator anschließend erneut aus seiner Dunkelfeldstellung um einen Winkel γ_2 gedreht, bis das Objekt optimal dunkel erscheint. Dann ist, wie in Anhang IV gezeigt wird,

$$|\operatorname{tg} \delta| = |\operatorname{tg} (\gamma_1 - \gamma_2)|. \quad (19)$$

Die Quadrantenbestimmung erfolgt, wie bei dem vollständigen Verfahren.

Unter der Annahme $a = 1$ folgt aus δ sofort φ nach

$$\sin \left(\frac{\tau}{2} - \varphi \right) = \frac{\cos \tau - \cos (2\delta - \tau)}{4 \sin \frac{\tau}{2}} + \cos \delta \sqrt{1 - \frac{\sin^2 (\tau + \delta)}{4 \sin^2 \frac{\tau}{2}}}. \quad (20)$$

Speziell bei $\tau = 180^\circ$ ist das

$$\cos \varphi = \frac{1}{4} (\cos 2\delta - 1) + \cos \delta \sqrt{1 - \frac{1}{4} \sin^2 \delta} \quad (21)$$

und bei $\tau = 90^\circ$:

$$2 \sqrt{2} \sin (45^\circ - \varphi) = -\sin 2\delta + \cos \delta \sqrt{2 (3 - \cos 2\delta)}. \quad (22)$$

Der Zusammenhang zwischen φ und δ läßt sich für beliebiges τ einfacher durch

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sin \varphi - \sin \tau + \sin (\tau - \varphi)}{\cos \varphi + \cos \tau - \cos (\tau - \varphi)} \quad (23)$$

beschreiben, und speziell für $\tau = 180^\circ$ durch

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{2 \sin \varphi}{2 \cos \varphi - 1} \quad (24)$$

und für $\tau = 90^\circ$ durch

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sin \varphi + \cos \varphi - 1}{\cos \varphi - \sin \varphi}. \quad (25)$$

Jedoch würde die Annahme $a = 1$ stets einen Verzicht auf Genauigkeit bedeuten, da sogar nichtabsorbierende Objekte das Licht anders reflektieren als die Umgebung. Es ist ein wesentlicher Vorteil des vollständigen Verfahrens, daß über a auch dann nichts vorausgesetzt wird, wenn nur die Phase interessiert. Einigen anderen Verfahren haftet infolge der Annahme $a = 1$ ein systematischer Fehler bei der Phasenmessung an.

9. Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit.

Die Unabhängigkeit von q und a hat auch ihre Vorteile bei der Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens zur genauen Photometrie, da sich hier sehr genaue Werte für a^2 ergeben aus reinen Winkelmessungen an einem einzigen Teilkreis, dem des Analysators. Die Meßgenauigkeit bezüglich a^2 ist besser als 1%/₀₀ bei geeigneten Objekten.

Die Reproduzierbarkeit der Phasennmessungen ist bei der Einzelmessung besser als 1/1000, und der Mittelwert aus 10 Einzelmessungen ist auf 1/5000 reproduzierbar. Die Meßgenauigkeit der Phase ist besser als 1/500.

Diese Angaben betreffen zunächst nur Objekte, die relativ schmal sind und nur geringe Haloerscheinungen zeigen in der von MENZEL, SCHUSTER und WOLTER¹ diskutierten Art. Für breitere Objekte ist auf eine bestimmte Testform des Bildes einzustellen. Es handelt sich z. B. bei zylindrischen Objekten (wie den meisten Bakterien) dabei um Bilder, wie sie von WOLTER in anderem Zusammenhange bereits veröffentlicht wurden².

Bei vielen Anwendungen, z. B. bei der Differentialdiagnose von Bakterien und anderen Kleinlebewesen wird oft nur die Reproduzierbarkeit interessieren. Die Objekte kommen dann direkt durch die Winkel φ_1, φ_2 oder durch die Winkel γ_1, γ_2 statt durch die kompliziert daraus berechenbaren Größen a_0, φ_0 gekennzeichnet werden.

10. Weitere Ausführungsformen und Abwandlungen des Verfahrens.

Die Elliptizitätsmessung kann statt mit einer Viertelwellenlangenplatte auch mit anderen Mitteln, z. B. mit einer Kristallplatte vorgenommen werden, die nur annähernd eine Viertelwellenlangenplatte ist. Bequem sind auch einige Verfahren, die statt einer solchen Platte eine Kombination von zweien oder mehreren verwenden.

Die Phase bleibt bei Verwendung monochromatischen Lichtes nur bis auf ein ganzes Vielfaches von 360° bestimmbar. Zieht man mindestens zwei Wellenlangen heran oder Glühlucht, so kann auch diese Mehrdeutigkeit hier in derselben Weise beseitigt werden, wie das von der Polarisationsmikroskopie her bekannt ist.

Eine geringfügige Abwandlung betrifft die Form der Lochblende ϵ (Fig. 1). Sie kann durch einen geraden oder gekrümmten Spalt ersetzt werden; in der Kristallplatte γ in Fig. 1 tritt dann ein entsprechend geformter Spalt an die Stelle der Bohrung.

In einem zweiten Ausführungsbeispiel verwendet man statt der durchbohrten Kristallplatte des ersten Ausführungsbeispiels eine sehr kleine

¹ MENZEL, E.: Optik **5**, 385 (1949). — SCHUSTER, K.: Jenaer Jahrbuch 1951 S. 22. — WOLTER, H.: Ann. Physik (6) **7**, 33 (1950).

² WOLTER, H.: Ann. Physik (6) **7**, 147 (1950).

Kristallplatte, die genau das direkte Licht der Lochblende bedeckt. Der objektfreie Gesichtsfeldteil erscheint dann auch in zirkular, gegebenenfalls elliptisch polarisiertem Licht, dessen Elliptizität in einem weiteren Ausführungsbeispiel durch eine Kristallplatte wieder aufgehoben sein kann.

Ein viertes Ausführungsbeispiel des Verfahrens arbeitet mit einer ZERNIKE-Phasenplatte üblicher Art in der beobachterseitigen Objektbrennebene statt der durchbohrten Kristallplatte bei f (s. Fig. 1) und statt der Lochblende mit einem durchbohrten Polarisator in der lichtseitigen Kondensorbrennebene bei e in Fig. 1.

Das beschriebene Verfahren zeigt je nach Einstellung positiven oder negativen Phasenkontrast oder Dunkelfeld oder Hellfeld und gibt daher auch für rein qualitative Untersuchungen verschiedene und dem Objekt optimal anpaßbare Kontrastmöglichkeiten. Wenn zur Messung nur die Dunkelfeldstellung und die Einstellung dunkel erscheinenden Objekts herangezogen wurden, so geschah das mit Rücksicht auf die dann höchste Meßgenauigkeit. Für überschlägige Beobachtungen kann man auch eine Stellung positiven und eine Stellung negativen Phasenkontrastes als Teststellungen verwenden.

Das Verfahren kann mit einem farbigen Phasenkontrastverfahren kombiniert werden. Zu diesem Zwecke ist die Viertelwellenlängenplatte in Fig. 1 etwa durch eine Rotationsdispersion zeigende Platte zu ersetzen, z. B. durch eine rund 4 mm dicke Quarzplatte, senkrecht zur optischen Achse geschnitten. Diese Platte im Zusammenwirken mit dem anschließenden Analysator i wandelt die Polarisationsunterschiede im Bilde um in Farbunterschiede. Die Bilder, die aus diesem Verfahren resultieren, entsprechen den a. a. O. gezeigten¹.

11. Anwendungsmöglichkeiten.

Eine der möglichen Anwendungen des Verfahrens beruht auf der Amplitudenmessung. Diese erlaubt eine sehr genaue und einfache Photometrie unter Abbildung des unter Umständen kleinen Objekts.

Ferner erlaubt das Verfahren eine genaue quantitative Prüfung von Optiken. Zum Beispiel kann ein zu prüfendes optisches System selbst als Kondensor (d in Fig. 1) eingesetzt und durch ein makroskopisches oder mikroskopisches Objektiv b auf die Bildebene abgebildet werden. Bei dieser Anwendung ist es wertvoll, daß man bei dem Verfahren auch strenge Dunkelfeldbeobachtungen vornehmen kann. Diese optische Prüfung ist wegen der hohen Meßgenauigkeit auch für Röntgenoptiken geeignet, von denen eine extrem hohe Genauigkeit über das bei Lichtoptiken übliche hinaus verlangt wird.

Als weitere Anwendung des Verfahrens wurde eingangs die Differentialdiagnose von Kleinlebewesen erwähnt.

¹ WOLTER, H.: Ann. Physik (6) 9, 57 (1951).

Anhang I.

Berechnung des Amplitudenverhältnisses a/b und der Phasendifferenz δ aus den gemessenen Winkeln χ_1, χ_2 oder φ_1, φ_2 .

Eine Ellipse nach Fig. 3 hat im CARTESISCHEN Hauptachsenrechtssystem x', y' eine Parameterdarstellung

$$x' = a' \cos \omega t, \quad (26)$$

$$y' = \mp b' \sin \omega t; \quad b' > 0; \quad a' > 0. \quad (27)$$

Für das obere Vorzeichen handelt es sich um eine rechtssinnig durchlaufene, für das untere um eine linksinnig durchlaufene Ellipse. Das Achsenverhältnis ist

$$\frac{b'}{a'} = \operatorname{tg} \frac{\chi}{2} \quad (28)$$

mit einem durch diese Gleichung definierten spitzen Winkel $\chi/2$ (vgl. Fig. 3).

Der Übergang zu dem um den Winkel $-\alpha$ gedrehten x, y -System geschieht durch

$$y = x' \sin \alpha + y' \cos \alpha, \quad (29)$$

$$x = x' \cos \alpha - y' \sin \alpha. \quad (30)$$

Dort hat die gleiche Ellipse die Darstellung

$$y = b \cos (\omega t + \varphi_2), \quad (31)$$

$$x = a \cos (\omega t + \varphi_1) \quad (32)$$

genau dann, wenn

$$b \cos \omega t \cos \varphi_2 - b \sin \omega t \sin \varphi_2 = a' \cos \omega t \sin \alpha \mp b' \sin \omega t \cos \alpha, \quad (33)$$

$$a \cos \omega t \cos \varphi_1 - a \sin \omega t \sin \varphi_1 = a' \cos \omega t \cos \alpha \pm b' \sin \omega t \sin \alpha. \quad (34)$$

Da $\sin \omega t$ und $\cos \omega t$ linear unabhängige Funktionen sind, ist für die Identität über alle Zeiten t notwendig und hinreichend:

$$b \cos \varphi_2 = a' \sin \alpha, \quad (35) \quad b \sin \varphi_2 = \pm b' \cos \alpha, \quad (36)$$

$$a \cos \varphi_1 = a' \cos \alpha, \quad (37) \quad a \sin \varphi_1 = \mp b' \sin \alpha; \quad (38)$$

daraus folgt:

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \mp \frac{a'}{a}, \quad \operatorname{tg} \alpha = \mp \operatorname{tg} \frac{\chi}{2} \operatorname{tg} \alpha, \quad (39)$$

$$\operatorname{tg} \varphi_2 = \pm \frac{b'}{a'}, \quad \operatorname{ctg} \alpha = \pm \operatorname{tg} \frac{\chi}{2} \operatorname{ctg} \alpha. \quad (40)$$

α und $\chi/2$ sind dabei die aus der Ellipsenvermessung (s. Fig. 3) bekannten Winkel

$$\alpha = \frac{\chi_1 + \chi_2}{2}; \quad \frac{\chi}{2} = \frac{\chi_1 - \chi_2}{2}, \quad (41)$$

wenn

$$|\chi_1 - \chi_2| < 180^\circ \quad (42)$$

gewählt wird, was immer möglich ist. Die Phasendifferenz folgt aus $\delta = \varphi_2 - \varphi_1$:

$$|\operatorname{tg} \delta| = \left| \frac{\operatorname{tg} \varphi_2 - \operatorname{tg} \varphi_1}{1 + \operatorname{tg} \varphi_2 \operatorname{tg} \varphi_1} \right| = \left| \operatorname{tg} \frac{\chi}{2} \cdot \frac{\operatorname{ctg} \alpha + \operatorname{tg} \alpha}{1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\chi}{2}} \right|, \quad (43)$$

$$|\operatorname{tg} \delta| = \left| \frac{\operatorname{tg} \chi}{\cos \beta} \right| \quad (44)$$

mit

$$\beta = 90^\circ - 2\alpha = (45^\circ - \chi_1) + (45^\circ - \chi_2) = \psi_1 + \psi_2.$$

Wegen der angebrachten Absolutzeichen kann die Voraussetzung (42) offenbar fallengelassen werden. Dann ist Gl. (44) identisch mit der Gl. (8).

Aus dieser Rechnung ergibt sich auch die Bestätigung der in dem Zusammenhang mit der Gl. (8) ausgesprochenen Regel zur Bestimmung des richtigen Quadranten für δ . Doch kann diese Regel auch einfacher unmittelbar verifiziert werden. Man erkennt aus (31) und (32) für $b:a = 1$ unmittelbar, daß $0 < \delta < \pi$ stets rechtsläufige und $-\pi < \delta < 0$ stets linksläufige Ellipsen erzeugt, und daß ferner $|\delta| < \frac{\pi}{2}$ die große Halbachse in demselben Quadranten beläßt wie $\delta = 0$ und daß $\frac{\pi}{2} < |\delta| < \pi$ sie in den anderen Quadranten verlegt. Das gilt auch noch für $b:a \neq 1$, da eine proportionale Streckung oder Schrumpfung in y -Richtung z. B. weder den Umlaufsinn ändert noch die große Halbachse über die Quadrantengrenzen drängt. Die Fälle $\delta = 0; \pi/2; \pi$ erfordern zwar eine besondere Behandlung, sind jedoch trivial.

Zu erledigen bleibt noch die Berechnung von $b:a$ aus den Gln. (35) bis (38). Multiplikation von (35) und (36) und Division durch (37) und (38) gibt

$$b^2:a^2 = - \frac{\sin 2\varphi_1}{\sin 2\varphi_2}. \quad (46)$$

Nun ist für jeden Winkel γ

$$\sin 2\gamma = \frac{2}{\operatorname{tg} \gamma + \operatorname{ctg} \gamma} \quad (47)$$

und also nach Gl. (39) und (40)

$$\frac{b^2}{a^2} = - \frac{\operatorname{tg} \varphi_2 + \operatorname{ctg} \varphi_2}{\operatorname{tg} \varphi_1 + \operatorname{ctg} \varphi_1} = \left. \begin{array}{l} \operatorname{tg} \frac{\chi}{2} \operatorname{ctg} \alpha + \operatorname{ctg} \frac{\chi}{2} \operatorname{tg} \alpha \\ \operatorname{tg} \frac{\chi}{2} \operatorname{tg} \alpha + \operatorname{ctg} \frac{\chi}{2} \operatorname{ctg} \alpha \\ \frac{\sin^2 \frac{\chi}{2} \cos^2 \alpha + \cos^2 \frac{\chi}{2} \sin^2 \alpha}{\sin^2 \frac{\chi}{2} \sin^2 \alpha + \cos^2 \frac{\chi}{2} \cos^2 \alpha} \end{array} \right\} \quad (48)$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{b^2}{a^2} = \frac{(1 - \cos \chi)(1 + \cos 2\alpha) + (1 + \cos \chi)(1 - \cos 2\alpha)}{(1 - \cos \chi)(1 - \cos 2\alpha) + (1 + \cos \chi)(1 + \cos 2\alpha)} \\ \frac{b^2}{a^2} = \frac{1 - \cos \chi \cos 2\alpha}{1 + \cos \chi \cos 2\alpha} \end{array} \right\} \quad (49)$$

Das führt zu Gl. (7), wenn wir der Freiheit der φ_1, φ_2 -Messung durch Setzen der Absolutzeichen, der Doppelzeichen und durch Hinzufügen einer Vorzeichenregel Rechnung tragen.

Anhang II.

Berechnung der Phase φ und der Amplitude a aus δ und b/a .

Aus Fig. 4 entnimmt man

$$\xi + \eta = 180^\circ - \delta, \quad (50) \quad \frac{\sin \xi}{\sin \eta} = \frac{a}{b}, \quad (51)$$

$$\varphi + \varphi' = \delta, \quad (52) \quad \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi'} = \frac{\cos\left(\eta - \frac{\tau}{2}\right)}{\cos\left(\xi - \frac{\tau}{2}\right)}. \quad (53)$$

Nun löst man aber allgemein ein Gleichungssystem

$$u + v = c, \quad (54) \quad \frac{\sin u}{\sin v} = q \quad (55)$$

durch

$$q \sin v = \sin u = \sin(c - v) = \sin c \cos v - \cos c \sin v$$

$$q = \sin c \operatorname{ctg} v - \cos c$$

$$\operatorname{ctg} v = \frac{q + \cos c}{\sin c}, \quad (56) \quad \operatorname{ctg} u = \frac{1/q + \cos c}{\sin c}; \quad (57)$$

daher folgen aus (50) bis (53) die Gl. (9) bis (12). Ferner ist nach Fig. 4 und dem Cosinussatz

$$s^2 = a^2 + 1 - 2a \cos \varphi, \quad (58)$$

$$s^2 = b^2 + 1 - 2b \cos \varphi'; \quad (59)$$

d.h.

$$1 - \frac{2}{a} \cos \varphi = \frac{b^2}{a^2} - \frac{2}{a} \cdot \frac{b}{a} \cdot \cos \varphi'; \quad (60)$$

d.h. Gl. (13) und (14).

Anhang III.

Reduktion von a, q auf die wahre Amplitude a_0 und die wahre Phase φ_0 des Objekts im Falle $\sigma \neq 0$.

Aus Fig. 4 entnimmt man

$$s^2 = 1 + a^2 - 2a \cos \varphi = 1 + a_0^2 - 2a_0 \cos \varphi_0 \quad (61)$$

nach dem Cosinussatz und ebenso

$$a_0^2 = 1 + s^2 - 2s \cos \sigma_2 = a^2 + 2 - 2a \cos \varphi - 2s \cos \sigma_2, \quad (62)$$

$$s \cos \sigma_2 = s \cos \sigma \cos \sigma_1 - s \sin \sigma \sin \sigma_1; \quad \sigma_2 = \sigma + \sigma_1, \quad (63)$$

$$s \sin \sigma_1 = a \sin \varphi \quad (\text{Sinussatz}), \quad (64)$$

$$2s \cos \sigma_1 = 1 + s^2 - a^2 = 2 - 2a \cos \varphi \quad (\text{Cosinussatz}), \quad (65)$$

$$\left. \begin{aligned} 2s \cos \sigma_2 &= 2 \cos \sigma (1 - a \cos \varphi) - 2 \sin \sigma \cdot a \sin \varphi \\ &= 2 \cos \sigma - 2a \cos (\sigma - \varphi). \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

Nach (62) ist daher

$$a_0^2 = a^2 + 2 - 2a \cos \varphi - 2 \cos \sigma + 2a \cos (\sigma - \varphi); \quad (67)$$

d. h. Gl. (15). Aus (61) folgt auch Gl. (16) in der Form

$$a^2 - 2a \cos \varphi = a_0^2 - 2a_0 \cos \varphi_0. \quad (68)$$

Anhang IV.

Elliptizitätsmessung bei geringer Absorption ($a \approx 1$) mit einfacher Analysatordrehung und Dunkelfeldstellung der Viertelwellenlängenplatte.

Die Schwingungsellipse

$$y = b \cos (wt + \varphi_2), \quad (69)$$

$$x = a \cos (wt + \varphi_1) \quad (70)$$

(mit $q = q_1$; $q' = q_2$, soll auf das Koordinatensystem $\underline{x}, \underline{y}$ bezogen werden, das um 45° gegenüber dem System x, y gedreht ist; denn die Haupttrichtungen der Viertelwellenlängenplatte liegen in diesem $\underline{x}, \underline{y}$ -System. Es ist

$$\sqrt{2} \underline{y} = -x + y, \quad (71)$$

$$\sqrt{2} \underline{x} = x + y. \quad (72)$$

Die Ellipse (69), (70) nimmt hier die Form an

$$\sqrt{2} \underline{x} = a \cos (wt + \varphi_1) + b \cos (wt + \varphi_2), \quad (73)$$

$$\sqrt{2} \underline{y} = -a \cos (wt + \varphi_1) + b \cos (wt + \varphi_2). \quad (74)$$

Daraus macht die Viertelwellenlängenplatte

in 1. Lage:

$$\sqrt{2} \underline{x} = a \sin (wt + \varphi_1) + b \sin (wt + \varphi_2), \quad (75)$$

$$\sqrt{2} \underline{y} = -a \cos (wt + \varphi_1) + b \cos (wt + \varphi_2), \quad (76)$$

in 2. Lage:

$$\sqrt{2} \underline{x} = a \cos (wt + \varphi_1) + b \cos (wt + \varphi_2), \quad (77)$$

$$\sqrt{2} \underline{y} = -a \sin (wt + \varphi_1) + b \sin (wt + \varphi_2). \quad (78)$$

Zur 1. Lage: Der Analysator wird so eingestellt, daß $\underline{x}^2 + \underline{y}^2$ ein Minimum wird. Da

$$\begin{aligned} 2(\underline{x}^2 + \underline{y}^2) &= a^2 + b^2 + 2ab (\sin (wt + \varphi_1) \sin (wt + \varphi_2) - \\ &\quad - \cos (wt + \varphi_1) \cos (wt + \varphi_2)) \\ &= a^2 + b^2 - 2ab \cos (2wt + \varphi_1 + \varphi_2), \end{aligned} \quad (79)$$

so liegt das Minimum vor für $2wt + \varphi_1 + \varphi_2 = 0$, also für

$$wt = -\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}; \quad (80)$$

d.h.

$$wt + \varphi_1 = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2} = -\frac{\delta}{2}, \quad (81) \quad wt + \varphi_2 = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2} = +\frac{\delta}{2}. \quad (82)$$

Bezeichnet γ_1 den Winkel zwischen Analysatorsperriichtung und y -Achse, ist also $90^\circ - \gamma_1$ der Winkel zwischen Analysatordurchlaßrichtung und der x -Achse, so folgt

$$\operatorname{tg} (90^\circ + \gamma_1) = \frac{y}{x} = \frac{a \cos \frac{\delta}{2} - b \cos \frac{\delta}{2}}{-a \sin \frac{\delta}{2} + b \sin \frac{\delta}{2}}, \quad (83)$$

$$\operatorname{tg} (90^\circ + \gamma_1) = \operatorname{ctg} \frac{\delta}{2}, \quad (84)$$

$$\operatorname{tg} \gamma_1 = -\operatorname{tg} \frac{\delta}{2}. \quad (85)$$

Zur 2. Lage folgt entsprechend

$$\operatorname{tg} \gamma_2 = +\operatorname{tg} \frac{\delta}{2}. \quad (86)$$

Daraus folgt die Gl. (19).

Aus Fig. 6 entnimmt man nach den Sinussatz

$$\begin{aligned}
 \sin \varphi' &= 2 \sin \frac{\varphi}{2} \sin \left(\varphi' + \tau + \frac{\varphi}{2} - 90^\circ \right) \\
 &= -2 \sin \frac{\varphi}{2} \cos \left(\varphi' + \tau + \frac{\varphi}{2} \right) \\
 &= 2 \sin \frac{\varphi}{2} \left(\sin \varphi' \sin \left(\tau + \frac{\varphi}{2} \right) - \cos \varphi' \cos \left(\tau + \frac{\varphi}{2} \right) \right) \\
 1 &= 2 \sin \frac{\varphi}{2} \left(\sin \left(\tau + \frac{\varphi}{2} \right) - \operatorname{ctg} \varphi' \cos \left(\tau + \frac{\varphi}{2} \right) \right),
 \end{aligned} \tag{87}$$

$$\operatorname{tg} \varphi' = \frac{2 \sin \frac{\varphi}{2} \cos \left(\tau + \frac{\varphi}{2} \right)}{2 \sin \frac{\varphi}{2} \sin \left(\tau + \frac{\varphi}{2} \right) - 1}, \tag{88}$$

$$\operatorname{tg} \varphi' = \frac{\sin \left(\tau + \frac{\varphi}{2} \right) - \sin \tau}{-\cos \left(\tau + \frac{\varphi}{2} \right) + \cos \tau - 1}, \tag{89}$$

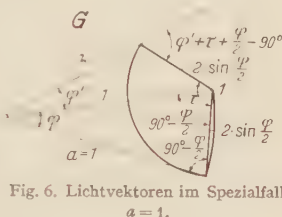


Fig. 6. Lichtvektoren im Spezialfall $a=1$.

$$\begin{aligned}
 \delta &= \varphi + \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\sin \left(\tau + \frac{\varphi}{2} \right) - \sin \tau}{\cos \left(\tau + \frac{\varphi}{2} \right) - \cos \tau - 1} \\
 \operatorname{tg} \delta &= \operatorname{tg} (\varphi + \varphi') = \frac{\operatorname{tg} \varphi + \operatorname{tg} \varphi'}{1 - \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \varphi'} \\
 &= \frac{\sin \varphi (1 - \cos \tau + \cos (\tau + \varphi)) + \cos \varphi (\sin \tau - \sin (\tau + \varphi))}{\cos \varphi (1 - \cos \tau + \cos (\tau + \varphi)) - \sin \varphi (\sin \tau - \sin (\tau + \varphi))}, \\
 \operatorname{tg} \delta &= \frac{\sin \varphi - \sin \tau + \sin (\tau - \varphi)}{\cos \varphi + \cos \tau - \cos (\tau - \varphi)}
 \end{aligned} \tag{90}$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sin \varphi - \sin \tau + \sin (\tau - \varphi)}{\cos \varphi + \cos \tau - \cos (\tau - \varphi)} \tag{91}$$

das ist Gl. (23). Um nach φ aufzulösen, schreiben wir

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{2 \sin \frac{\tau}{2} \cos \left(\frac{\tau}{2} - \varphi \right) - \sin \tau}{2 \sin \frac{\tau}{2} \sin \left(\frac{\tau}{2} - \varphi \right) + \cos \tau}. \tag{92}$$

Diese Gleichung der Form

$$A \sin \left(\frac{\tau}{2} - \varphi \right) + B = \cos \left(\frac{\tau}{2} - \varphi \right) \tag{93}$$

mit Konstanten

$$A = \operatorname{tg} \delta; \quad B = \operatorname{tg} \delta \cdot \frac{\cos \tau}{2 \sin \frac{\tau}{2}} + \cos \frac{\tau}{2} \tag{94}$$

wird durch Quadrieren in eine quadratische Gleichung

$$\left(A \sin \left(\frac{\tau}{2} - \varphi \right) + B \right)^2 + \sin^2 \left(\frac{\tau}{2} - \varphi \right) = 1 \tag{95}$$

übergeführt und gelöst durch

$$\sin \left(\frac{\tau}{2} - \varphi \right) = \frac{-AB + \sqrt{1 + A^2 - B^2}}{1 + A^2}. \tag{96}$$

Daraus folgt die Gl. (20).

Zusammenfassung.

In einem Phasenkontrastgerät wird die Phasenplatte ersetzt durch eine Gips- oder Glimmerplatte, die am Ort des direkten Lichtes durchbohrt ist. Das Bild ist dann eine Überlagerung zweier verschiedener Phasenkontrastbilder, die senkrecht zueinander polarisiert sind. Beide Bilder werden kohärent gemacht durch Einfügen eines Polarisators z. B. vor dem Kondensor. Am Bildort eines Objekts hat das resultierende Licht eine Schwingungsellipse, deren Lage und Form in bekannter Weise vermessen, die Phase und die Amplitude des Objekts berechnen lassen

Gln. (7) bis (16). Bei speziellen Ausführungen der Gipsplatte oder bei nichtabsorbierenden Objekten werden Messung und Auswertung vereinfacht Gln. (17) bis (25). Doch beruht die hohe Meßgenauigkeit (bezüglich der Amplitude $\pm 0,4\%$, bezüglich der Phase $\pm \lambda/500$, Reproduzierbarkeit der Einzelmessung $\pm \lambda/1000$ und des Mittelwertes aus 10 Einzelmessungen $\pm \lambda/5000$) vor allem darauf, daß

1. von der Gipsplatte nicht eine bestimmte Dicke verlangt wird,
2. Polarisatoren nur in phasenneutralen Teilen des Strahlenganges benutzt werden,
3. Phasenschieber, von denen fügenloses Passen verlangt werden müßte, nicht vorkommen,
4. über die Amplitude des Objekts auch bei nichtabsorbierenden (aber stets etwas reflektierenden) Phasenobjekten bei dem strengen Verfahren nichts vorausgesetzt wird, was die Genauigkeit der Phasemessung beeinträchtigen könnte,
5. alle Einstellungen auf „Dunkelheit“ einer Bildstelle vorgenommen werden (Minimumverfahren).

Das Gerät kann durch Einsetzen einer 4 mm dicken Quarzplatte (senkrecht zur optischen Achse geschnitten) leicht in ein Farbphasenkontrastgerät umgewandelt werden, das mit Normalfarben arbeitet und daher auch aus einem farbigen Momentbild die quantitative Ermittlung der Phasen und Amplituden der Objekte erlaubt.

Anwendungsmöglichkeiten findet das Verfahren bei der Prüfung von Optiken, insbesondere Röntgenoptiken, ferner zur Mikrophotometrie und bei der Unterscheidung verschiedener Bakterien.

Dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. LOCHT-HOLTGREVEN dankt Verfasser für die großzügige Unterstützung.

Kiel, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Rayleigh-Streuung und Rotations-Raman-Effekt von Flüssigkeiten*.

Von

JOSEF BRANDMÜLLER.

Mit 15 Figuren im Text.

(Eingegangen am 8. Oktober 1954.)

Bestrahlt man eine Substanz mit monochromatischem Licht, so beobachtet man im spektral zerlegten Streulicht eine je nach der Art der streuenden Substanz mehr oder weniger starke Verbreiterung der frequenzunverschobenen Rayleighlinie, der sog. RAYLEIGH-Linie („Verbreiterung B“ nach der Bezeichnung von KOHLRAUSCH [1]). Alle früheren experimentellen Untersuchungen dieser Verbreiterung, insbesondere auch die sehr sorgfältigen Messungen von WEILER [2], wurden mit der photographischen Platte durchgeführt. Nunmehr ließ es die Einführung der direkten photoelektrischen Registrierung in die RAMAN-Spektroskopie als aussichtsreich erscheinen, die Frage nach der Breite und Gestalt der RAYLEIGH-Linien von Flüssigkeiten erneut aufzugreifen.

A. Meßanordnung.

Die Messungen wurden mit der RAMAN-Lampe und dem GH-Spektrographen mit RAMAN-Optik der Firma *Steinheil*, München, ausgeführt (vgl. [3]). Der Quecksilber-S700-Brenner wurde mit 5 Amp Gleichstrom betrieben. Brenner und Streurohr waren von MgO-bedampften diffusen Reflektoren umgeben. Um nur molekulares Streulicht in den Spektralapparat zu bekommen wurde das Flüssigkeitsvolumen nach den Vorschriften von NIELSEN [4] und HANSEN [5] in den Spektralapparat abgebildet. Aperturblende war eine quadratische Blende von 36 mm Seitenlänge unmittelbar hinter der Kollimatorlinse. In der Brennebene der Kameralinse ließ sich mit Hilfe einer Spindel (Ganghöhe 0,2 mm) der Photometerspalt (etwa 7 μ breit und 2 mm hoch), hinter dem sich ein Photomultiplier vom Typ RCA 1P 21 befand, bewegen. Das Profil der zu messenden Spektrallinie, für die der Spektralapparat jeweils auf das Minimum der Ablenkung eingestellt wurde, wurde mit dem Photometerspalt abgetastet und der entsprechende Photostrom mit einem Galvanometer (Ruhstrat SSG 10) abgelesen.

B. Meßergebnisse.

I. Profile der Erreger- und RAYLEIGH-Linien in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite.

Auf den Erfahrungen von MOSER [6] aufbauend wurde zunächst das apparative Linienprofil mit der Cd-Linie 4678 Å bestimmt. Durch eine

* Eine ausführlichere Darstellung erschien in den S. B. Bayer. Akad. Wiss. 1954, S. 207.

Abbildung wurde erreicht, daß die Kollimatoröffnung immer voll ausgeleuchtet war („Ausleuchtungsfall“). Die Profile wurden für die Spektrographenspaltbreiten 100, 75, 50, 25, 15 und 10 μ gemessen und aus den Kurven wurden jeweils die Werte für die Halbwertsbreite (HWB) und Zehntelwertsbreite (ZWB) entnommen. Das Ergebnis zeigt Fig. 1. Mit abnehmender Spektrographenspaltbreite nimmt die HWB linear ab, bis sie ab etwa 20 μ nahezu konstant bleibt. Das Verhältnis I/I_{\max} nimmt bereits etwa bei der Spektrographenspaltbreite 75 μ ab, ohne daß sich dies im Verlauf der HWB äußert. Die HWB wird erst dann konstant,

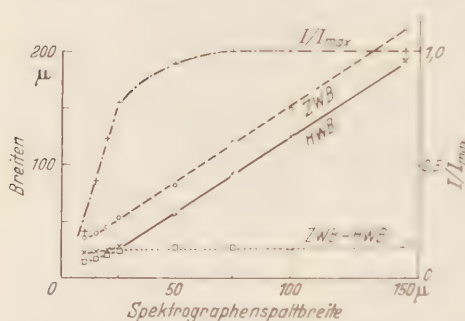


Fig. 1. Halb- (HWB) und Zehntelwertsbreiten (ZWB) der Cd-Linie 4678 Å in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite.

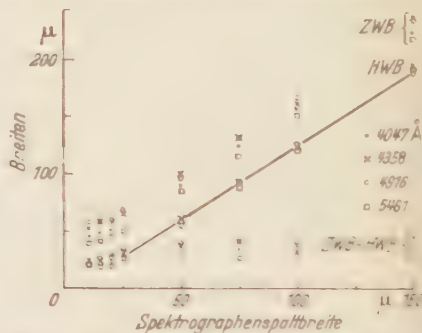


Fig. 2. Halb- (HWB) und Zehntelwertsbreiten (ZWB) der Hg-Linien in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite.

wenn I/I_{\max} linear abfällt. Die ZWB verläuft parallel zur HWB. Diese Ergebnisse an der Cd-Linie sind ganz im Bereich der Erfahrungen von MOSER.

Die gleichen Messungen wurden an den vier als Erregerlinien für den RAMAN-Effekt in Frage kommenden Hg Linien 4047, 4358, 4916 und 5461 Å durchgeführt. Aus Fig. 2 sieht man, daß sich die HWB aller vier Linien nahezu vollständig decken. Sie unterscheiden sich auch nicht von den HWB der Cd-Linie. Die ZWB der einzelnen Linien decken sich jedoch nicht. Die Ursache dafür ist der kontinuierliche Untergrund in der Hg-Strahlung, der bei dem S700-Brenner besonders im Blaugrünen ziemlich stark ist. Die ZWB verläuft wieder parallel zur HWB.

Bei den eben geschilderten Messungen wurde die Lichtquelle direkt auf den Spektrographenspalt abgebildet. Im folgenden wird von Messungen berichtet, bei denen nur an einer Flüssigkeit molekulargestreutes Hg Licht in den Spektrographen gelangt. Die Linienprofile dieser RAYLEIGH Linien wurden ebenfalls in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite ausgemessen. Die an Benzol ermittelten HWB und ZWB sind in der Fig. 3 aufgetragen. Die HWB sind nur wenig vergrößert gegenüber den HWB der ungestreuten Hg-Linien. Die ZWB jedoch zeigen eine sehr deutliche Abweichung von den entsprechenden

Werten der ungestreuten Hg-Linien (Fig. 2), und haben außerdem, wenn man sie in μ angibt eine deutliche Abhängigkeit von der Wellenlänge. Rechnet man diese Werte mit Hilfe der Lineardispersion in Wellenzahlen um, so ist eine Abhängigkeit von der Wellenlänge nicht mehr zu erkennen. Die Verbreiterung der an Benzol molekulargestreuten Linien hat also nichts mit der Beugung zu tun, sondern muß eine echte Frequenzverbreiterung sein, die auf die Streuung an Benzol zurückzuführen ist. Bei einer Messung der Streuung von 5461 Å an Benzol war am vorderen Streurohrfenster, wie erst später bemerkt wurde, eine Luftblase, die eine starke störende, nicht-molekulare Streustrahlung zur Folge hatte. Der Verlauf der ZWB nähert sich merklich den ungestreuten Werten.

Die gleichen Messungen wie an Benzol mit relativ großer optischer Anisotropie wurden auch am optisch nahezu isotropen Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt. Die HWB und ZWB sind fast nicht verändert gegenüber den Werten der ungestreuten Hg-Linien von Fig. 2.

Aus diesen Messungen läßt sich im Vergleich zu denen von WEILER [2] folgendes sagen: WEILER konnte bei der Streuung von 5461 an Benzol keine Verbreiterung feststellen. Diese ist nun durch die neuen Messungen nachgewiesen. Man erkennt den Gewinn an Genauigkeit bei photoelektrischer Messung gegenüber photographischer Messung. Ferner schloß WEILER aus seinen Messungen auf eine Frequenzabhängigkeit der Verbreiterung. Eine solche ist jedoch hier nicht zu erkennen.

II. Verbreiterung der RAYLEIGH-Linien von verschiedenen Flüssigkeiten.

Jede Inhomogenität der Streuflüssigkeit hat eine störende nicht-molekulare Streustrahlung zur Folge und wird deshalb das Linienprofil verfälschen. Aus diesem Grunde wurden, soweit erhältlich, Substanzen des Reinheitsgrades „pro analysi“ verwendet. Cyclohexan und Wasser wurden in einer Vakuumdestillationsanlage destilliert. Ferner wurden insbesondere alle Substanzen durch Membranfilter nach ZSIGMONDY der Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen, mit einer Porengröße zwischen 0,2 und 0,5 μ gefiltert. Fig. 4 zeigt die Profile der an Benzol verschiedenen

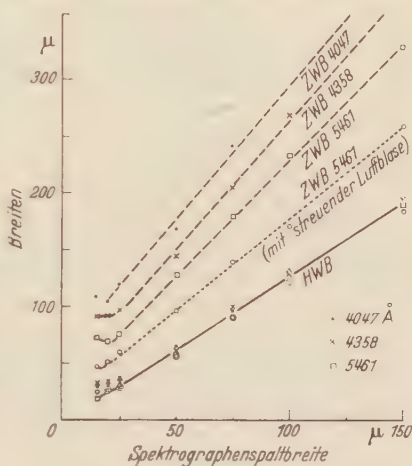
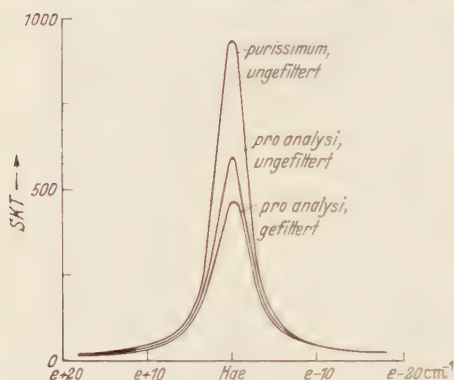


Fig. 3. Streuung an Benzol. Halb- (HWB) und Zehntelwertsbreiten (ZWB).

Reinheitsgrades gestreuten Hg-Linie 4358 Å. Benzolum purissimum streute viel stärker als pro analysi. Die Wirkung der Filtration bei benzolum pro analysi ist sehr deutlich zu sehen. Die Flügel der drei Profile decken sich jedoch nahezu vollständig. Normiert man die Maxima



Streuung von Hg 4358 Å an Benzol. Abhängigkeit des Profils der RAYLEIGH-Linie vom Reinheitsgrad.

Fig. 4. Nicht normiert.

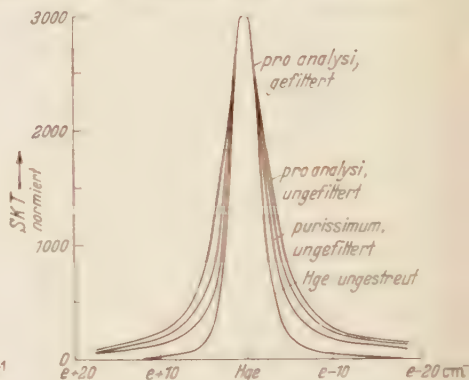


Fig. 5. Normiert.

der drei Profile auf einen willkürlichen Wert — im folgenden ist immer 3000 gewählt — so erhält man Fig. 5. Man erkennt sehr deutlich den Einfluß des Reinheitsgrades auf die HWB und die ZWB.

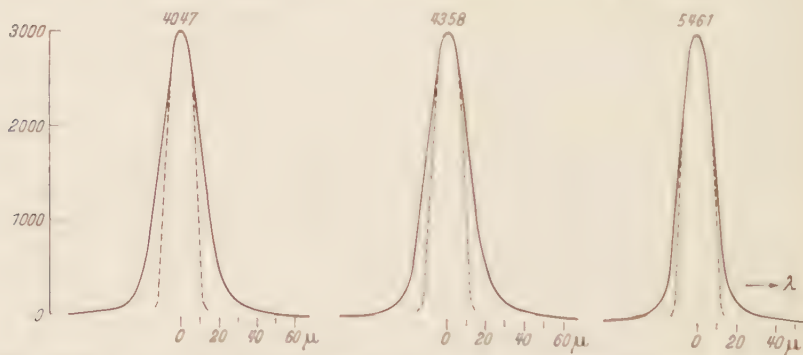


Fig. 6. Profile der an einer Mastix-Emulsion gestreuten Hg-Linien (durchgezogene Kurven) und theoretisch zu erwartende Profile der monochromatischen Linien (gestrichelte Kurven, s. Abschnitt C I 4).

Wie MOSER gezeigt hat, ist das apparative Linienprofil stark abhängig von der Kohärenz der Spektrographenspaltbelichtung. Es ist notwendig auch das Profil der eingestrahlten Hg-Linien an einem Volumenstrahler zu messen um dieselben Kohärenzbedingungen zu haben wie bei der molekularen Streuung. Dieser Volumenstrahler muß die umgekehrten Eigenschaften wie die zu untersuchenden Flüssigkeiten haben: seine molekulare Streuung muß vernachlässigbar klein sein gegenüber

seiner Streuung infolge Inhomogenität. Dies erreicht man durch Verwendung einer Mastix-Emulsion, die außerordentlich stark nichtmolekular streut. Durch Streuung an dieser Emulsion wurde das Profil der eingestrahlichten Hg-Linien gemessen (Fig. 6, durchgezogene Kurven).

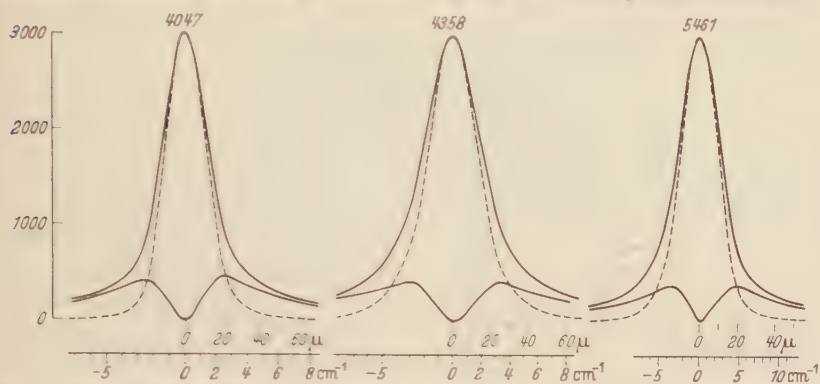


Fig. 7. Profile und Verbreiterung der RAYLEIGH-Linien von Benzol (durchgezogene Kurven) und Profile der an einer Mastix-Emulsion gestreuten Hg-Linien (gestrichelte Kurven).

Die Profile der RAYLEIGH-Linien wurden jeweils für die drei Hg-Linien 4047, 4358 und 5461 Å für die sechs Flüssigkeiten Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Toluol und Wasser

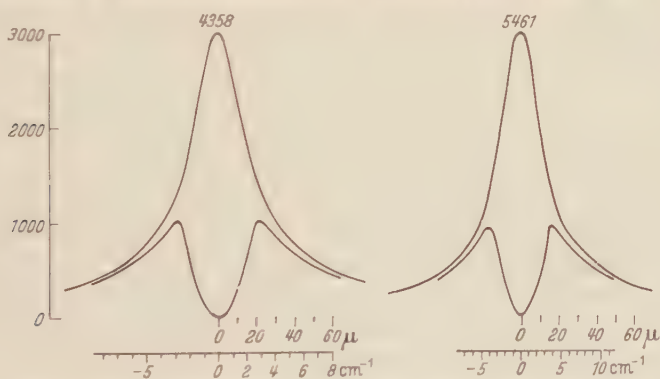


Fig. 8. Profile und Verbreiterung der RAYLEIGH-Linien von Schwefelkohlenstoff.

gemessen. Als Beispiel sind in Fig. 7 die Profile der RAYLEIGH-Linien von Benzol (durchgezogene Kurven) angegeben. In diese Figur sind auch noch die durch die Streuung an der Mastix-Emulsion gewonnenen Profile der eingestrahlichten Hg-Linien (gestrichelte Kurven) eingezeichnet. Die Differenz zwischen diesen beiden Profilen gibt die ebenfalls durchgezogen eingezeichnete Verbreiterung der RAYLEIGH-Linien gegenüber den eingestrahlichten Linien an. Als Abszisse ist der Abstand (in μ) vom

Maximum der unverschobenen Linie aufgetragen, der mit Hilfe der Dispersion in Wellenzahlen umgerechnet werden kann. Fig. 8 zeigt als weiteres Beispiel die Profile der RAYLEIGH-Linien und die Verbreiterung derselben von Schwefelkohlenstoff.

C. Diskussion der Meßergebnisse.

I. Profile der Erregerlinien.

1. Das apparative Beugungsprofil der Hg-Linien.

Die Formeln von VAN CITTERI ⁷ für das Beugungsprofil einer streng monochromatischen Spektrallinie wurden für die Daten des verwendeten Spektrographen mit Hilfe der Tabellen von MOSER für den kohärenten und inkohärenten Fall numerisch ausgewertet. Das Ergebnis ist in Fig. 9 aufgezeichnet. In Wirklichkeit liegt aber der „Ausleuchtungsfall“ vor. Das theoretisch zu erwartende Profil wird also zwischen dem Profil des kohärenten und des inkohärenten Falles liegen. Außerdem müssen die Profile noch um den Betrag der Photometerspaltbreite „verwaschen“ werden um die theoretischen Profile mit den gemessenen vergleichen zu können. In Fig. 6 ist jeweils zu den gemessenen Profilen das theoretisch zu erwartende (verwaschene Mittel-) Profil für die streng monochromatischen Linien gestrichelt eingezeichnet. Die gemessenen Profile sind deutlich breiter als die theoretisch zu erwartenden. Der Grund dafür ist, daß ein Hg-Hochdruckbogen mit etwa 1 Atm Hg Dampfdruck nicht mehr sehr scharfe Spektrallinien aussendet. Eine Druckverbreiterung macht sich schon deutlich bemerkbar.

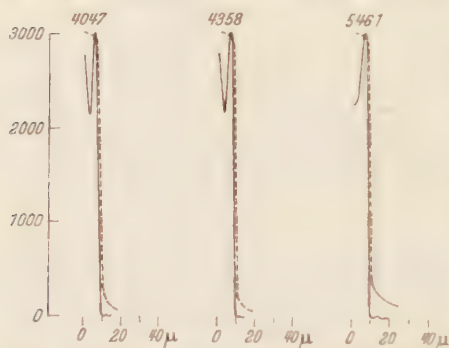


Fig. 6. Beugungsprofile von Hg-Linien (4047, 4358, 5461 Å) im Kohärenten Fall (—) und im inkoheranten Fall (---) gestrichelt.

2. Die Wellenlängenverteilung der 4358-Linie im S 700-Brenner.

Aus dem Unterschied des durch Streuung an der Mastix-Emulsion erhaltenen Profils und des für eine monochromatische Linie theoretisch zu erwartenden apparativen Beugungsprofils (s. Fig. 6) kann man die Wellenlängenverteilung der Hg-Linien im S 700-Brenner ermitteln. Das hierzu notwendige Verfahren der Entzerrung der Spektrallinien hat ELST ⁸ angegeben. Das Ergebnis dieser numerischen Rechnung ist in Fig. 10 für die 4358 Linie dargestellt. Strahlungsdämpfung, Fein-

struktur und DOPPLER-Effekt können als Ursache für die starke Verbreiterung nicht in Frage kommen. Dagegen ist eine Druckverbreiterung zu erwarten. Nimmt man an, daß die HWB der Wellenlängenverteilung durch die LORÉNTZsche Stoßdämpfung bedingt ist, so kann man nach SCHÜTZ [9] den Wirkungsradius des Hg-Atoms berechnen. Bei den im Brenner herrschenden Bedingungen erhält man hierfür 31,4 Å, während der gaskinetische Radius des Hg-Atoms bei hohen Temperaturen nur etwa 1,26 Å beträgt. Der optische Wirkungsradius übertrifft also den gaskinetischen etwa um den Faktor 25. Bei Na-Atomen — allerdings gemessen in einer Niederdruckentladung — hat SCHÜTZ dafür den Faktor 30 gefunden. Es handelt sich hier um einen Kopplungseffekt, der sich in einer besonders starken gegenseitigen Beeinflussung gleichartiger Atome äußert und als quantenmechanische Resonanzerscheinung aufgefaßt werden kann.

II. Vergleich der Profile der RAYLEIGH-Linien mit der Theorie.

1. Die Theorie der Rotations-RAMAN-Spektren mehratomiger Moleküle.

Infolge der Rotation der Moleküle treten ganz in der Nähe der RAYLEIGH-Linie die Rotations-RAMAN-Linien auf. PLACZEK und TELLER [10] berechneten die Rotationsstruktur der unverschobenen Linie für Moleküle, die sich durch einen symmetrischen Kreisel darstellen lassen. Bei Molekülen mit großen Trägheitsmomenten sind die Abstände der Rotationslinien so gering, daß sie mit gewöhnlichen Prismenspektrographen nicht aufgelöst werden können. PLACZEK und TELLER haben deshalb die Struktur der unaufgelösten Banden berechnet und die Intensitätsverteilung der frequenzverschobenen P-, R-, O- und S-Zweige für mehrere spezielle Fälle des Verhältnisses der Hauptträgheitsmomente des Moleküles numerisch ausgewertet und in Bruchteilen der Gesamtanisotropiestreuung aufgezeichnet. Für den Vergleich der Rotationsverbreiterung der Streulinien, wie sie in der Arbeit von PLACZEK und TELLER dargestellt sind, mit dem Experiment hat man in den von ihnen angegebenen Figuren noch die Intensität des Q-Zweiges und der Spurenstreuung einzutragen.

2. Diskussion der Verbreiterung der RAYLEIGH-Linien der einzelnen Flüssigkeiten.

Die theoretische Struktur der RAYLEIGH-Linien von dampfförmigem Benzol zeigt Fig. 11. Als Ordinate ist der Streuquerschnitt aufgetragen.

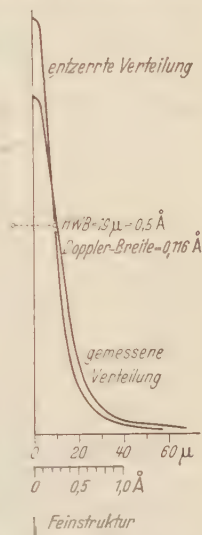


Fig. 11. Wellenlängenverteilung der Hg-Linie 4338 Å im S 700-Brenner.

Für die verschobenen Zweige P, O, R und S gilt ein 100mal größerer Ordinatenmaßstab. Zum Vergleich mit dem Experiment wäre diese Rotationsverteilung, die für eine streng monochromatische Linie gilt, zunächst mit der Wellenlängenverteilung der 4358-Linie im S700-Brenner (Fig. 10) zu falten. Diese so gefaltete Kurve wäre dann mit dem gerechneten apparativen Beugungsprofil (Fig. 6, gestrichelte Kurve) zu falten. Eine Überlegung im Anschluß an die Arbeit von EISEN zeigt jedoch, daß man diese zweimalige Faltung ersetzen kann durch eine

einmalige Faltung mit dem gemessenen Profil der eingestrahlten 4358-Linie (Fig. 6, durchgezogene Kurve). Das Ergebnis dieser Faltung ist in

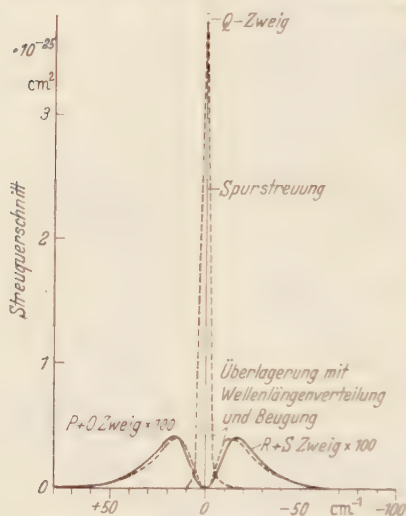


Fig. 11. Struktur der RAYLEIGH-Linie von Benzoldampf nach PLACZEK und TELLER.

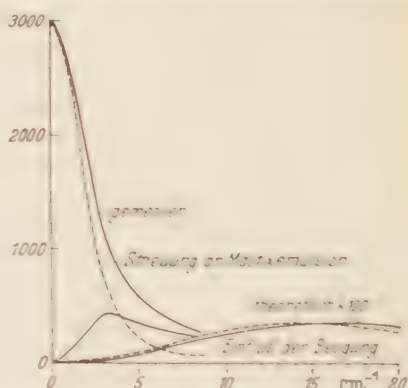


Fig. 12. Gemessenes und theoretisches Profil der RAYLEIGH-Linie von Benzol.

Fig. 11 gestrichelt eingezeichnet. Die Verteilung in den verschobenen Zweigen wird dadurch nur sehr wenig verändert. Das Maximum rückt um etwa 2 bis 3 cm^{-1} an die unverschobene Linie heran. Zum besseren Vergleich zwischen Theorie und Messung ist in Fig. 12 die theoretisch zu erwartende und die gemessene Struktur in vergrößertem Abszissenmaßstab aufgezeichnet. Man erkennt aus dieser Figur folgendes: Die Verbreiterung, der an flüssigem Benzol gestreuten Linie verändert das Profil viel stärker als es die Theorie für Benzoldampf fordert. Die Nahordnung der Moleküle in einer Flüssigkeit hat nämlich zur Folge, daß die kohärente Spurstreuung durch zwischenmolekulare Interferenzen geschwächt wird, so daß die Intensität der RAYLEIGH-Streuung nicht entsprechend der Dichtezunahme mehrere hundertmal so groß ist wie im Dampf, sondern nur etwa eine Größenordnung stärker ist als im Gas unter Normalbedingungen. Die RAMAN-Streuung dagegen ist inkohärent. Daher ist ihre Intensität vom Ordnungs- und Aggregatzustand in erster Näherung unabhängig und der Zahl der streuenden Moleküle

proportional. Ferner ist aus Fig. 12 zu sehen, daß das gemessene Maximum der Rotationsverbreiterung wesentlich näher an der unverschobenen Linie liegt als es theoretisch für Gase zu erwarten wäre. Da aber LEWIS und HOUSTON [11] bei Gasen die PLACZEK TELLERSche Theorie der Intensitätsverteilung der Rotations RAMAN Linien quantitativ bestätigen konnten, muß die Ursache für die hier erhaltene große Diskrepanz zwischen Theorie und Messung durch die Struktur der Flüssigkeit bedingt sein.

Bei *Schwefelkohlenstoff* (Fig. 8) ergab sich die gleiche Abweichung zwischen Theorie und Experiment.

Die Messung an *Tetrachlorkohlenstoff* ergab eine zwar sehr kleine, jedoch mit Sicherheit feststellbare Verbreiterung. Es sieht also so aus, als ob das CCl_4 -Molekül, zumindest im Flüssigkeitsverband, eine sehr kleine, aber endliche optische Anisotropie besitzt.

Bei *Cyclohexan* konnte wegen der sehr kleinen optischen Anisotropie keine Verbreiterung festgestellt werden.

Das *Toluol*-Molekül ist ein asymmetrischer Kreisel und hat ein schwaches permanentes elektrisches Moment. Entsprechend der hohen optischen Anisotropie ist eine starke Verbreiterung festgestellt worden. Zum Unterschied von allen anderen Verbreiterungen zeigten sich jeweils zwei Maxima.

Die RAYLEIGH Linien von *Wasser* zeigten eine geringe Verbreiterung. Da das Toluol- und Wassermolekül auch nicht angenähert als symmetrische Kreisel aufgelöst werden können, ist ein Vergleich der Messungen mit der Theorie von PLACZEK und TELLER nicht möglich.

3. Vergleich der Flüssigkeiten untereinander.

In der Tabelle 1 ist der Abstand Δr_{\max} des Maximums der Verbreiterung (Fig. 13) für die drei Erregerlinien 4047, 4358 und 5461 Å jeweils für das STOKESSche und Anti STOKESSche Gebiet eingetragen. Man erkennt, daß die Werte für Δr_{\max} in den beiden Gebieten nahezu vollständig gleich sind, was auch die Theorie für den „klassischen Grenzfall“, der bei allen Molekülen (bis auf *Wasser*, wegen der hohen Trägheitsmomente vorhegt, fordert. Bei allen Substanzen ist deutlich ein Anstieg von Δr_{\max} mit zunehmender Wellenlänge der Erregerlinie zu erkennen. Eine Betrachtung im Anschluß an die Arbeit von MOSER zeigt jedoch, daß diese Wellenlangenabhängigkeit durch die Überlagerung der Verbreiterung mit dem apparativen Beugungsprofil vorgetäuscht wird. Die Überlegungen, die dies zeigen, sind ganz analog denen, die den Einfluß der Diffusion in der photographischen Schicht auf die Lage von Beugungsköpfen haben. Es stellt sich heraus, daß der um die Beugung entzerrte

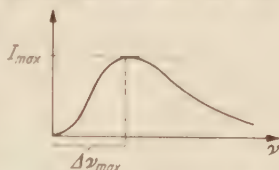


Fig. 13. Zur Bezeichnung von Δr_{\max} und I_{\max} .

Wert von $I_{r_{\max}}$ etwa zwischen den Werten bei 4358 und 5461 liegt. Dieser wahre Wert ist in Tabelle 1, Spalte 8 eingetragen. Daneben steht der aus der PLÄTZER-TELLERSchen Theorie errechnete Wert für die Lage des Maximums der Summe der P- und R-, bzw. O- und S-Zweige. Die gemessenen Werte sind gegenüber den theoretischen um den Faktor 4 bis 5 kleiner.

In den Spalten 10 bis 15 von Tabelle 1 sind die Intensitäten des Maximums der Verbreiterung in relativen Einheiten eingetragen. Die Intensitäten im Stokesschen und Anti-Stokesschen Gebiet sind nahezu gleich im Einklang mit der Theorie für den klassischen Grenzfall. Sie

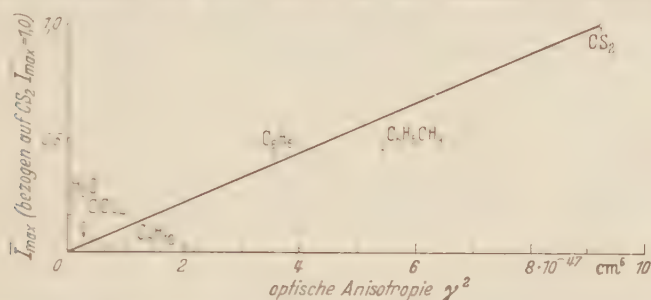


Fig. 14. Maximum der Verbreiterung in Abhängigkeit von der optischen Anisotropie des entsprechenden Dampfes.

zeigen auch keine Abhängigkeit von der Wellenlänge der Erregerlinie. Es ist daher sinnvoll über alle sechs Intensitäten zu mitteln. Dieser Mittelwert ist in Spalte 16 eingetragen (auf den Wert von Schwefelkohlenstoff als Einheit bezogen) und in Fig. 14 in Abhängigkeit von der für den entsprechenden Dampf geltenden optischen Anisotropie (siehe Tabelle 2) aufgezeichnet. Es besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem Maximum der Verbreiterung und der optischen Anisotropie.

III. Zur Theorie der optischen Eigenschaften von Flüssigkeiten.

1. Optische Anisotropie von Flüssigkeiten.

RAMANATHAN ¹² hat eine Beziehung angegeben, aus der man die optische Anisotropie des Einzelmoleküls in einer Flüssigkeit mit Hilfe des Depolarisationsgrades der Flüssigkeit errechnen kann. Diese Beziehung ist abgeleitet unter der Bedingung, daß die Moleküle unabhängig voneinander rotieren können und das am Ort des Einzelmoleküls an greifende innere Feld $\vec{E} \rightarrow 2,3$ angesetzt werden kann. Auch aus dem an der Flüssigkeit gemessenen KERR Effekt kann man einen Wert für die optische Anisotropie der Flüssigkeit abschätzen. In Fig. 15 ist das Maximum der Verbreiterung in Abhängigkeit von der auf zweierlei Weise berechneten optischen Anisotropie der Flüssigkeit aufgezeichnet. Nun

ist aber diese optische Anisotropie der Flüssigkeit eine recht unsichere und fragliche Größe, denn in einer Flüssigkeit werden die Moleküle nicht mehr vollkommen frei rotieren können und ferner wird das innere Feld nicht mehr isotrop sein.

2. Rotationsbehinderung und Anisotropie des inneren Feldes in einer Flüssigkeit.

MUELLER [13] hat die optischen Eigenschaften von unpolaren Flüssigkeiten zu beschreiben versucht. Er benutzte dazu den von DEBYE [14] eingeführten Begriff des Rotationsbehinderungspotentials und konnte zeigen, daß die Einführung dieses Potentials allein die Abweichungen der

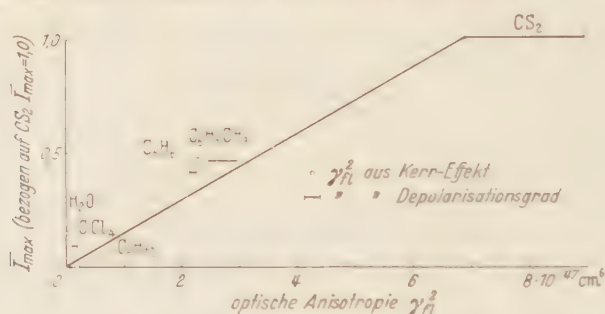


Fig. 15. Maximum der Verbreiterung in Abhängigkeit von der optischen Anisotropie der Flüssigkeit.

optischen Eigenschaften der Flüssigkeit von den entsprechenden Eigenschaften des Gases nicht zu erklären vermag. Ausgehend von der in einer Flüssigkeit vorhandenen Ordnung teilte MUELLER die Umgebung eines Moleküls in drei Bereiche, nämlich den cybotactischen, den kontinuierlichen und den Zwischenbereich ein. Der cybotactische Bereich hat eine Art Gitterstruktur und schließt etwa 20 bis 30 Moleküle ein. Den Namen für diesen Bereich hat MUELLER von SHAWART [15] übernommen, der jedoch der Meinung war, daß die cybotactischen Gruppen viel mehr Moleküle, nämlich etwa 100 bis 1000 Moleküle umfassen. Der kontinuierliche Bereich schließt alle weit abliegenden Moleküle ein. Seine Wirkung auf das Zentralmolekül entspricht der einer kontinuierlichen Verteilung der Materie. Zwischen diesen beiden Bereichen liegt ein Gebiet, in dem die Moleküle nur leicht durch die vom Zentralmolekül ausgeübten zwischenmolekularen Kräfte beeinflusst werden. Diese Einteilung der Umgebung eines Moleküls hat eine Anisotropie des inneren Feldes zur Folge. Aus dem Vergleich seiner Rechnungen mit den optischen Eigenschaften (Molrefraktion, Depolarisationsgrad und KERR-Effekt) von flüssigem Benzol konnte MUELLER Zahlenwerte für das Rotationsbehinderungspotential und die Anisotropie des inneren Feldes

angeben. CALDIROLA [16] hat die MUELLERSchen Rechnungen auch für Schwefelkohlenstoff ausgewertet.

PETERLIN und STUART [17] schien jedoch das Vorgehen MUELLERS zu speziell zu sein, da MUELLER die Ordnung in der Flüssigkeit als verwackelte Kristallordnung auffaßte und Ergebnisse aus der Gittertheorie der Kristalle übernehmen mußte. PETERLIN und STUART führten ohne weitere Annahmen über die Struktur der Umgebung eines Moleküls die Anisotropie des inneren Feldes und das Rotationsbehinderungspotential ein und kamen aus dem Vergleich mit den gemessenen optischen und elektro-optischen Eigenschaften ebenfalls zu Zahlenwerten für diese beiden Parameter. Sie betonten, daß eine konsequente molekulare Theorie der Flüssigkeiten außerdem noch die Assoziation, die Deformation der Elektronenhülle des Moleküls bei dichter Packung und zeitliche Schwankungen der Nahordnung berücksichtigen müsse. Bemerkenswert ist, daß sich nach der Theorie von MUELLER und nach der von PETERLIN und STUART nahezu dieselben Werte für das Rotationsbehinderungspotential für Benzol (etwa 7 bis 10 kT) und die Anisotropie des inneren Feldes ergeben.

3. Das Molekül unter der Wirkung eines Rotationsbehinderungspotentials.

CALDIROLA hat das Verhalten eines Moleküls unter der Wirkung eines Rotationsbehinderungspotentials mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung studiert. Er stellte fest, daß schon bei einem viel kleineren Potential, als es z. B. bei Schwefelkohlenstoff tatsächlich vorliegt, die Eigenwerte gegenüber denen des freien Rotators ganz erheblich verändert werden. Damit wird die Anwendung der Theorie von PLACZEK und TELLER, die mit den Eigenwerten des freien Rotators rechnen, auf die Flüssigkeit sehr problematisch. Eine exakte Theorie für Flüssigkeiten müßte davon ausgehen, daß durch die zahlreichen Zusammenstöße die niederen Rotationsniveaus weitgehend gestört sind, so daß nach RAMAN und BHAGAVANTHAM [18] eine Änderung der statistischen Verteilung in der Weise erfolgen muß, daß die höheren, weniger gestörten Rotationsniveaus gegenüber den niederen mehr Intensität zu einer Rotationslinie beitragen (s. auch WEILER [19]). In einer weiteren Arbeit, in der er den Einfluß der intermolekularen Kräfte auf das RAMAN-Spektrum von Flüssigkeiten studierte, schrieb CALDIROLA [20], daß ein Behinderungspotential die Rotationsstruktur der RAYLEIGH-Linie in eine „Zwischenstruktur“ zwischen Rotation und Schwingung ändere, die sich oftmals hauptsächlich der einer reinen Schwingung annähere. Die Vorsicht GERLACHS [21] als die Ursache der Linienverbreiterung nicht einfach die Rotationsfrequenzen anzusehen, erscheint hier neu gerechtfertigt.

Eine Modifikation der PLACZEK-TELLERSchen Theorie für Flüssigkeiten wird auf große Schwierigkeiten stoßen, da wegen der eigenartigen

„Zwischenstruktur“ der Energieeigenwerte die statistischen Gewichte sehr schwierig abzuschätzen sind. Ganz grob kann man vielleicht folgendes sagen: Die Rotationsbehinderung hat zur Folge, daß zu der von PLACZEK und TELLER bezeichneten Gesamtenergie noch eine gewisse potentielle Energie hinzukommt, die man in erster Näherung in der Größenordnung der Rotationsenergie annehmen kann. Dies hat zur Folge, wie man abschätzen kann, daß z. B. bei Schwefelkohlenstoff das Maximum der Verbreiterung von $13,8 \text{ cm}^{-1}$ nach etwa 7 cm^{-1} verschoben wird. Gemessen wurde das Maximum bei etwa $3,3 \text{ cm}^{-1}$.

4. Die Schwankungstheorie der Streustrahlung.

Die Schwankungstheorie verzichtet auf die Berechnung der Streustrahlung aus den optischen Konstanten des Einzelmoleküls und betrachtet die von den einzelnen Raumelementen der betreffenden Substanz ausgehenden Wellenzüge, die sich aus den von den einzelnen schwingenden Ladungsträgern ausgestrahlten Wellen zusammensetzen. Nach STUART [22] ist die Streuintensität

$$J_{\text{theoretisch}} \sim \beta (n^2 - 1)^2 \frac{6(1 + \Delta u)}{6 - 7\Delta u} f$$

worin β die isotherme Kompressibilität, n der Brechungsindex für die entsprechende Wellenlänge, Δu der Depolarisationsgrad der Flüssigkeit für unpolarisiertes Einfallslicht und f ein Faktor ist, der zwischen 1 und $(n^2 + 2)^2/9$ liegt. n wurde mit einem PULFRICH-Refraktometer gemessen und die Werte für Δu von STUART [23] übernommen. Der obige Ausdruck wurde für die verschiedenen Substanzen berechnet und in der Tabelle 3 zusammengestellt. Der Spielraum im Wert von $J_{\text{theoretisch}}$ liegt an der Unsicherheit des Wertes des Faktors f und an der Ungenauigkeit der Messungen von Δu . Alle Werte sind so normiert, daß sich für Tetrachlorkohlenstoff die Intensität 1,00 ergibt. Diesen Werten wurden die experimentellen Werte, die man z. B. aus den Fig. 7 und 8 durch Planimetrierung und nach einigen Umrechnungen ermitteln kann, gegenübergestellt. Der Vergleich ergibt folgendes: Bei Benzol, Schwefelkohlenstoff und Toluol sind die theoretischen Werte etwas größer als die gemessenen. Die Größe der Abweichung kann nicht daran liegen, daß obige Streuformel die Gesamtstreuung umfaßt, während nur die RAYLEIGH-Streuung bei den Messungen berücksichtigt wurde. Der Anteil der RAMAN-Streuung an der Gesamtstreuung ist bei Benzol etwa nur 1%. Auch bei den von STUART [22] angegebenen Beispielen ist die Richtung der Abweichung von der Theorie dieselbe. Er führt dies darauf zurück, daß eine wichtige Voraussetzung zur Gültigkeit der Streuformel, nämlich die Unabhängigkeit der Dichte- und Anisotropieschwankungen, im allgemeinen bei Flüssigkeiten nicht voll erfüllt ist. Im Gegen-

Tabelle 3. Prüfung der schwankungstheoretischen Streuformel.

Flüssigkeit	λ (in Å)	n^2	$J_{\text{theoretisch}}$	J_{gemessen}
C_6H_6 . . .	4047	1,5181	2,90—3,23	1,83
	4358	1,5096	2,84—3,13	1,65
	5461	1,4923	2,75—3,02	1,91
CS_2	4358	1,6660	12,68—21,2	6,5
	5461	1,6283	11,55—18,6	9,0
CCl_4 . . .	4047	1,4650	1,00	1,00
	4358	1,4605	1,00	1,00
	5461	1,4511	1,00	1,00
C_6H_{12} . . .	4047	1,4289	0,83—0,87	—
	4358	1,4254	0,83—0,87	0,89
	5461	1,4178	0,84—0,88	1,28
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.	4047	1,5128	2,69—3,26	2,45
	4358	1,5050	2,64—3,21	2,15
	5461	1,4884	2,57—3,08	1,95
H_2O	4047	1,3403	0,16—0,19	0,83
	4358	1,3378	0,16—0,19	0,96
	5461	1,3321	0,16—0,19	1,77

¹ Gemessen bei etwa 40° C.

satz zu allen anderen Flüssigkeiten sind bei Wasser die gemessenen Werte viel höher als die theoretischen. Für Wasser als stark assoziierende und polare Substanz ist jedoch die Anwendung der Streuformel sehr fraglich.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine *Meßanordnung* angegeben, die es erlaubt das Profil der RAYLEIGH-Linie von Flüssigkeiten photoelektrisch zu messen.

2. Die Profile der Erregerlinien 4047, 4916, 4358 und 5461 Å wurden in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite aufgenommen. Die hieraus entnommenen *Zehntelwertsbreiten*, in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite aufgezeichnet, verlaufen parallel zur Halbwertsbreite. Dagegen steigen die Zehntelwertsbreiten der RAYLEIGH-Linien z.B. von Benzol viel stärker als die Halbwertsbreiten an. Aus diesem Verlauf konnte auch eine Verbreiterung der an Benzol molekular gestreuten 5461-Linie nachgewiesen werden, wozu die Meßgenauigkeit der photographischen Methode von WELER nicht ausreichte. Je kleiner die optische Anisotropie des streuenden Moleküls ist, desto mehr nähert sich der Verlauf der Zehntelwertsbreite in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite wieder einer Parallelen zur Halbwertsbreite.

3. Um gleiche Kohärenzbedingungen der Beleuchtung des Spektrographenspaltes zu haben, mußten auch die *Profile der eingestrahnten Erregerlinien* an einem Volumenstrahler gemessen werden. Verwendet wurde dazu eine stark streuende (nicht molekularstreuende) Mastix-Emulsion. Aus dem Unterschied dieses Profils zu dem nach v. CITTERT

berechneten apparativen Beugungsprofil konnte die Druckverbreiterung der Hg-4358-Linie ermittelt werden. Der daraus zu gewinnende optische Wirkungsradius der Hg Atome übertrifft den gaskinetischen Wirkungsradius etwa um den Faktor 25. Diese quantenmechanische Resonanzerscheinung wurde von SCHÜTZ bei Na-Atomen in einer Niederdruckentladung gefunden.

4. Da kleine Fremdkörper in der Flüssigkeit die molekulare Streuung stark verfälschen, wurden alle untersuchten Flüssigkeiten mit Filtern der maximalen Porengröße $0,5 \mu$ *staubfrei* gemacht.

5. Aus dem Unterschied der im Maximum normierten Profile der molekulargestreuten Linien und der Profile der an der Mastix-Emulsion gestreuten Linien 4047, 4358 und 5461 Å wurde für Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Toluol und Wasser die *Verbreiterung der RAYLEIGH-Linie* gemessen. Die Verbreiterungen sind im STOKESSchen und Anti-STOKESSchen Gebiet gleich groß. Die Größe der Verbreiterung ist proportional zur optischen Anisotropie des streuenden Moleküls.

6. Dies legt nahe, die Verbreiterung als Rotations-RAMAN-Effekt zu deuten. Deshalb wurde ein *Vergleich der Messergebnisse mit der Theorie* der Rotations-RAMAN-Spektren mehratomiger Moleküle von PRAZIK und TELLER durchgeführt. Der gemessene Abstand des Maximums der Verbreiterung vom Linienschwerpunkt ist durchwegs um den Faktor 4 bis 5 kleiner als der entsprechende theoretische Abstand des Maximums der Summe der frequenzverschobenen P- und R- bzw. O- und S-Zweige.

7. Da die Theorie für Gase quantitativ bestätigt wurde, kann diese Verschiebung des Maximums nur an der *Struktur der Flüssigkeit* liegen. Aus Arbeiten über die optischen Eigenschaften von Flüssigkeiten von MUELLER und von PETERLIN und STUART ergeben sich bei Benzol und Schwefelkohlenstoff nahezu übereinstimmende Werte für das Rotationsbehinderungspotential, dem ein Molekül in einer Flüssigkeit unterworfen ist, und für die Anisotropie des inneren Feldes. Nach CAIRN-ROSS ändert schon ein viel kleineres als bei diesen Flüssigkeiten auftretendes Behinderungspotential die Energieeigenwerte des Moleküls sehr stark, die Rotationsstruktur der RAYLEIGH-Linie von Gasen ändert sich bei der Flüssigkeit in eine „Zwischenstruktur“ zwischen Rotation und Schwingung. Eine grobe Abschätzung zeigt, daß sich bei Berücksichtigung der Rotationsbehinderung des Moleküls das Maximum der O- und S-Zweige bei Schwefelkohlenstoff nach der unverschobenen Linie hin bewegt, was auch die Messungen ergeben.

8. Weiterhin wurde die Gültigkeit der *Schwingungstheoretischen Streiformel* nachgeprüft. Die gemessenen Werte liegen deutlich unterhalb der theoretisch zu erwartenden Werte. Dies wurde früher schon von STUART beobachtet und hat vermutlich seinen Grund darin, daß die

Dichte- und Anisotropieschwankungen nicht vollständig voneinander unabhängig sind. Bei Wasser dagegen sind die gemessenen Werte beträchtlich höher als die theoretischen.

Dem Vorstand des I. Physikalischen Instituts der Universität München, Herrn Professor W. GERLACH danke ich für die Bereitstellung der Hilfsmittel des Instituts und für sein reges Interesse. Ebenso danke ich Herrn Professor E. RÖCHLARDT für zahlreiche Diskussionen. Herr cand. phys. H. PORSCHE hat bei den mühevollen Messungen und numerischen Rechnungen tatkräftig mitgeholfen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Hilfe gedankt, welche sie Herrn Professor GERLACH für die Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung stellte.

Literatur.

- [1] KOHLRAUSCH, K. W. F.: Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. Berlin: Springer 1931. — [2] WEILER, J.: Z. Physik **68**, 782 (1930). — [3] BRANDMÜLLER, J., u. H. MOSER: Sitzgsber. bayer. Akad. Wiss., **1952**, 182. — Ann. Physik (VI) **13**, 253 (1953). — [4] NIELSEN, J. R.: J. Opt. Soc. Amer. **20**, 701 (1930); **37**, 494 (1947). — [5] HANSEN, G.: Optik **6**, 337 (1950). — [6] MOSER, H.: Z. Physik **140**, 36 (1955). — [7] CITTERT, P. H. VAN: Z. Physik **65**, 547 (1930). — [8] ELSTE, G.: Z. Astrophys. **33**, 39 (1953). — [9] SCHÜTZ, W.: Schr.physik.-ökon. Ges. Königsberg i. Pr. **16**, 13 (1939). — [10] PLACZEK, G., u. E. TELLER: Z. Physik **81**, 209, 839 (1933). — [11] LEWIS, C. M., and W. V. HOUSTON: Phys. Rev. **44**, 903 (1933). — [12] RAMANATHAN, K. R.: Indian J. Phys. **1**, 413 (1927). — [13] MUELLER, H.: Phys. Rev. **50**, 547 (1936). — [14] DEBYE, P.: Phys. Z. **36**, 100, 193 (1935). — [15] STEWART, G. W.: Indian J. Phys. **7**, 603 (1933). — Trans. Faraday Soc. **29**, 982 (1933). — Kolloid-Z. **67**, 130 (1934). — [16] CALDIROLA, P.: Nuovo Cim. **18**, 57 (1941). — [17] PETERLIN, A., u. H. A. STUART: Z. Physik **113**, 628 (1939). — [18] RAMAN, C. V., and S. BHAGAVANTHAM: Indian J. Phys. **6**, 353 (1931). — [19] WEILER, J.: Phys. Z. **33**, 481 (1932). — [20] CALDIROLA, P.: Nuovo Cim. **18**, 280 (1941). — [21] GERLACH, W.: Ann. Phys. (V) **1**, 301 (1929). — [22] STUART, H. A.: Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8, II. 1936. — [23] STUART, H. A.: Die Struktur des freien Moleküls. Berlin: Springer 1952.

München, I. Physikalisches Institut der Universität.

Die Selbstabsorption von beta aktiviertem Thallium im supraleitenden Zustand.

Von

OSWALD RIEDEL und FRITZ SCHMEISSNER.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 8. Oktober 1954.)

Es wird experimentell gezeigt, daß sich die Betastrahlung eines Thalliumbleches, welches das aktive Isotop ^{204}Tl enthält, nicht ändert, wenn das Metall supraleitend wird. Daraus ist innerhalb der Meßgenauigkeit zu schließen, daß es im Innern eines Supraleiters keine stärkeren ungeordneten Magnetfelder als im Normalleiter gibt und daß die Mitwirkung der Atomelektronen bei der Absorption der Betateilchen ungeändert bleibt.

Die Elektronen, welche von den Atomkernen eines Betastrahlers ausgehen, werden in der umgebenden Materie gestreut und abgebremst. In einer Schicht, welche ein aktives Isotop enthält, tritt dadurch eine Selbstabsorption der Strahlung auf. Der hier beschriebene Versuch sollte zeigen, ob sich die Selbstabsorption ändert, wenn die Schicht in den supraleitenden Zustand übergeht.

I. Supraleitfähigkeit und Bremsvermögen.

Es ist keineswegs selbstverständlich, daß im supraleitenden Zustand die gleiche Selbstabsorption vorhanden sein müßte wie im normalleitenden. Dafür, daß das Bremsvermögen von der Leitfähigkeit abhängen könnte, gibt es zwei mögliche Gründe.

Erstens kann gefragt werden, ob es im Innern eines Supraleiters magnetische Felder gibt. Das scheinbar vollkommen diamagnetische Verhalten eines Supraleiters nach außen hin, das sich im magnetischen Verdrängungseffekt von MEISSNER und OCHSENFELD zeigt, schließt nicht aus, daß in molekularen Dimensionen Felder vorhanden sein könnten. Es gibt theoretische Vorstellungen, nach denen solche Felder durch Ringströme zustande kommen sollen, eine neuere Zusammenfassung gibt W. L. GINSBURG¹. Einem Magnetfeldern müßten den Weg der Betateilchen im Präparat selbst verlängern, so daß sich eine höhere Wahrscheinlichkeit für Streuung und Energieverlust ergäbe. Die Anzahl der aus der Schicht austretenden und durch einen Zähler nachweisbaren Betateilchen nähme also ab.

¹ GINSBURG, W. L.: Uspechi Fiz. Nauk 48, H. 1, 25 (1952). Deutsch in: Fortschr. Phys. 1, 101—163 (1953).

Ein zweiter Gesichtspunkt, welcher im Anschluß an die Dissertation von C. F. von WEIZSÄCKER¹ auftrat, ergibt sich aus der Vorstellung über das Wesen der metallischen Leitung. Die Leitungselektronen sind ja nicht fest an das Ionengitter gebunden; sie sind aber andererseits, da der Ohmsche Widerstand des Normalleiters einen endlichen Wert hat, auch nicht völlig frei. Beim Verschwinden des Ohmschen Widerstandes, im supraleitenden Zustand, könnte das Bremsvermögen einer Metallschicht ganz bedeutend größer sein; denn die völlig frei gewordenen Elektronen könnten dem stoßenden Teilchen beliebig große Energiebeträge abnehmen.

Experimentelle Befunde von McLENNAN, McLEOD und WILHELM² sowie von GERRITSEN³ ließen jedoch keinen solchen Effekt erkennen. Er soll nach einer neueren Theorie von KRAMERS⁴ deswegen fehlen, weil die Materie durch das stoßende Teilchen polarisiert wird.

McLENNAN und Mitarbeiter² ließen die Betateilchen eines Mesothor-Präparates durch eine dünne Bleifolie von etwa 10 mg cm^2 gehen. Die Folie bildete die Vorderwand einer strommessenden Ionisationskammer, die sich ebenfalls auf der tiefen Temperatur befand und in ihrer Stromanzeige daher auch von der Temperatur abhing. Die Anordnung dürfte für den Nachweis des vermuteten Effektes nicht sehr günstig sein. In der dünnen Schicht wird die Intensität der Betastrahlen fast ausschließlich durch elastische Streuung geschwächt, welche aber an den in diesem Zusammenhang ganz unwesentlichen Atomkernen erfolgt. Ein vorhandener Effekt wäre außerdem dadurch verwischt worden, daß das Mesothor auch Gammastrahlen emittiert, während die Betastrahlung schon zum Teil in der ziemlich dicken Wandung (einige hundert mg cm^2) des Präparatbehälters absorbiert wurde.

GERRITSEN³ untersuchte mit einer Ionisationskammer das Ionisationsvermögen von Alphateilchen, welche durch eine dünne Folie aus Metall im normal- und im supraleitenden Zustand gingen. Zwar werden die Teilchen hier, da es sich um Alphateilchen handelt, überwiegend an den Elektronen gebremst, aber eine Größe, die sich viel genauer bestimmen ließe, nämlich die Teilchenzahl/sec, wird bei Alphateilchen nur wenig beeinflußt. Eine Zählung der Alphateilchen hinter der Folie hätte wenig Sinn und wäre zudem experimentell schwierig. Dagegen werden Betateilchen durch Energieverlust und Streuung in ihrer Anzahl sehr wesentlich beeinflußt, so daß sich ein Effekt deutlicher zeigen müßte und mit einem Zählrohr nachweisbar sein sollte.

¹ WEIZSÄCKER, C. F. v.: Ann. Phys. (5) **17**, 869—896 (1933).

² McLENNAN, J. C., J. H. McLEOD u. J. O. WILHELM: Trans. Roy. Soc. Canada **23** (III), 269 (1929).

³ GERRITSEN, A. N.: Physica, Haag **12**, 311—320 (1946).

⁴ KRAMERS, H. A.: Physica, Haag **13**, 401—412 (1947).

II. Experimentelles.

1. Das aktive Präparat.

Als Versuchsmaterial wurde natürliches Thallium verwendet, dem in geringer Menge das betastrahlende Isotop ^{204}Tl beigelegt war. Eine Gammastrahlung, die bei den Messungen stören könnte, gibt es beim ^{204}Tl nicht; es emittiert nur Betateilchen einer Höchstenergie von etwa 0,8 MeV und hat eine Halbwertszeit von etwa 4 Jahren.

Die Präparatdicke wählt man zweckmäßigerweise von der Größe der Reichweite der Betateilchen (hier etwa 300 mg/cm^2), weil nach einem Einfluß der Atomelektronen gesucht wird. Sehr dünne Schichten bewirken lediglich, daß die Betateilchen ohne Energieverlust an den Kernen der Atome gestreut werden. Bei einem dicken Blech werden außerdem die emittierten Betateilchen nur im Thallium selbst, nicht aber an der Präparatunterlage gebremst und gestreut.

Das aktive Isotop wurde aus Thallium-I-Nitrat, welches im Uranmeiler bestrahlt worden war, elektrolytisch dargestellt¹ und inaktivem reinstem Thallium in reduzierender Schmelze in einem solchen Verhältnis zugesetzt, daß eine zur Zählung bequeme Aktivität entstand. Aus der Intensität der austretenden Betastrahlung ließ sich abschätzen, daß nur der unwägbare Bruchteil von etwa $10^{-5}\%$ aus dem aktiven Isotop ^{204}Tl bestand.

Das Metall wurde zu einem Blech von etwa 0,4 mm Dicke, rund 500 mg/cm^2 , ausgewalzt und daraus Proben der Größe $12 \times 20\text{ mm}^2$ geschnitten.

2. Versuchsanordnung.

Der Aufbau erfolgte in der Weise, daß bezüglich die aktive Probe auf die tiefe Temperatur gebracht wurde, während sich der Betateilchendetektor stets auf Zimmertemperatur befand.

Der in der Fig. 1 schematisch dargestellte Kryostat, dem bei (A) und (C) flüssige Luft bzw. flüssiges Helium zugeführt werden, die durch (B) bzw. (D) verdampfen, besteht aus einem äußeren Vakuummantel (E), einem ringförmigen Gefäß für flüssige Luft (F) mit angelötetem Strahlungsschutz an beiden Enden und einem inneren Gefäß für flüssiges Helium (H) mit Kupferteopf am unteren Ende, auf dessen Mantelfläche die Thalliumprobe (I) mit Araldit fest aufgeklebt wurde. Gegenüber der Probe ist das Zählrohr (K), ein GEIGER-MÜLLER Zählrohr FHZ 45 von Frieske & Hoepfner mit Glimmertester von $1,5\text{ mg/cm}^2$, mittels dünner Stege in einem, in F eingelöteten Rohrstutzen gehalten, der durch eine Glimmertefolie (M) von etwa 2 mg/cm^2 hochvakuumdicht verschlossen ist. Ein Rost (L) aus Messing stützt die Folie gegen den äußeren Luft

¹ FOERSTER, F.: Elektrochemie wäßriger Lösungen, 4. Aufl., S. 561. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1923.

druck. Zwischen Probe und Zählrohr ist der Strahlungsschutz (G) durch eine schachtförmige Öffnung unterbrochen. In dieser Anordnung erfaßt das Zählrohr etwa $\frac{1}{15}$ des vor der Probe liegenden Halbraumes. Die Zählstöße wurden mit einer Rechtecklöschung¹ von $5 \cdot 10^{-4}$ sec verstärkt und über einen Untersetzer 1:64 gezählt.

Um das Zählrohr einschließlich seines Glimmerfensters auf konstanter Temperatur zu halten, wurde es mit Warmluft umspült und die Temperatur durch ein aufgelötetes Thermoelement kontrolliert. Ein Vorversuch hatte nämlich gezeigt, daß sich bei fehlender Heizung das Zählrohr durch Strahlungsaustausch soweit abkühlt, daß seine veränderte Charakteristik eine Abnahme der Zählrate um 2% vortäuscht.

Zur Widerstandsmessung, die mit einem Kompensationsapparat nach DIESELHORST erfolgte, dienten an der Probe angelötete Strom- und Spannungsdrähte. Sie wurden wärmeleitend mit dem He-Gefäß verbunden, um Wärmezufuhr zur Probe zu vermeiden. Die beiden Glimmerfolien und die Luftschicht vor dem Zählrohr hatten zusammen eine Dicke von etwa $4,5 \text{ mg/cm}^2$. Das bedeutet, daß nur Betateilchen mit mehr als 50 keV nachgewiesen wurden. Intensitätsmäßig sind das etwa 75% des Betaspektrums des ^{204}Tl .

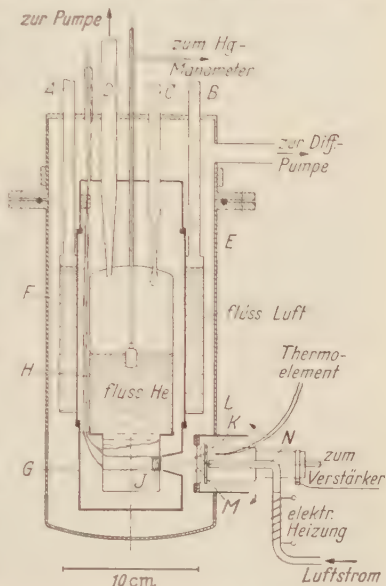


Fig. 1. Versuchsanordnung mit Kryostat und Zählrohr.

3. Durchführung des Versuchs.

Kurz vor dem Zusammenbau des Kryostaten wurde von der Tl-Probe die Lackschicht abgeschabt, die zum Schutze gegen Oxydation aufgebracht worden war. Nach Evakuierung und Vorkühlung mit flüssiger Luft konnte flüssiges Helium aus einem Transportgefäß, ähnlich dem von W. MEISSNER² beschriebenen, nach H übergeleitet werden.

Die aus dem Dampfdruck bestimmte Temperatur des Heliumbades lag während der Zählungen bei mehreren festgehaltenen Punkten zwischen $4,1$ und $1,5^\circ \text{ K}$, also ober- und unterhalb des Sprungpunktes von etwa $2,3^\circ \text{ K}$. Durch Widerstandsmessungen wurde jeweils der Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand und umgekehrt verfolgt und

¹ MAIER-LEIBNITZ, H.: Rev. Sci. Instrum. **19**, 500 (1948).

² MEISSNER, W., M. POLANYI u. E. SCHMID: Z. Physik **66**, 477 (1930).

außerdem der Widerstand der Probe kurz oberhalb des Sprungpunktes zu 0,04% des Wertes bei 0°C bestimmt. Der Versuch erstreckte sich über mehrere Stunden. Während der Hälfte dieser Zeit befand sich die Thalliumprobe in supraleitendem Zustand. Die Zählrate wurde laufend kontrolliert, sie war aber stets dieselbe wie bei Zimmertemperatur, im Mittel 2140 Imp./min.; sie schwankte nicht stärker, als es die natürlichen radioaktiven Schwankungen zulassen. Die Zählgenauigkeit hatte ausgereicht, um bereits eine Abnahme von 1% deutlich erkennen zu lassen.

III. Ergebnis.

Der Befund, daß sich im supraleitenden Zustand die Zählrate nicht geändert hat, spricht weder dafür, daß im Inneren eines Supraleiters magnetische Felder herrschen, noch dafür, daß die Atomkerne bei der Absorption der Betateilchen in anderer Weise mitwirken als im Normalleiter.

Freie Elektronen im Metall sollten nach der Formel von BETHE den Energiestrom für stoßende Teilchen über noch höherer Energien vergrößern. Trotzdem wurde hier angestrebt, durch sehr dünne Fenster auch Betateilchen mit möglichst niedriger Energie zu erfassen. Indes blieben ungezählt Betateilchen mit Energien $> 50\text{keV}$. Der Befund schließt daher noch nicht aus, daß ein Supraleiter für weiche Korpuskularstrahlen ein anderes Bremsvermögen besitzen könnte als ein Normalleiter.

Herrn Professor MEISSNER, Leiter der Kommission für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, und Herrn Professor MATTAUCH, Direktor des Max-Planck-Institutes für Chemie, danken wir für die Bereitstellung der Mittel. Die Darstellung des aktiven metallischen Thalliums verdanken wir Herrn Dr. HERR vom Max-Planck-Institut für Chemie. Bei der Verflüssigung des Heliums und dem Aufbau des Versuches half uns Herr Dipl.-Phys. K. ECKERT.

Mainz, Max-Planck-Institut für Chemie, Saarstraße 23.

Herrsching am Ammersee, Institut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Riederstraße.

Sensibilisierende Absorption und photochemische Reaktionsprodukte im Silberbromid während der Bestrahlung.

Von

G. SEIFERT und O. STASIW.

Mit 7 Figuren im Text.

(Eingegangen am 21. Oktober 1954.)

Durch geeignete Versuchsführung bei tiefen Temperaturen wird experimentell gezeigt, daß auch in Silberhalogeniden mit Ag_2S -Zusatz der Abbau der sensibilisierenden Absorption bei der Bestrahlung stattfindet. Bei Zimmertemperatur läßt sich ein Abbau infolge hoher Beweglichkeit der Störstellen, die während der Bestrahlung zu Reaktionen führt, nicht beobachten. Ferner wird die Bedeutung der Ionenprozesse neben den Elektronenprozessen bei der Bildung verschiedenartiger experimentell gemessener Reaktionsprodukte diskutiert.

§ 1. Einleitung.

Schon die ersten Versuche von STASIW und TELTOW¹ zeigten, daß die Ausbeute an photochemischen Reaktionsprodukten nur dann einen nennenswerten Betrag erreicht, wenn Silberhalogenide durch geringe Zusätze von Silbersulfid sensibilisiert wurden. Nach der Absorption des Lichtes in den sensibilisierenden Zentren bildete sich stets kolloidales Silber. Ein meßbarer Abbau der sensibilisierenden Absorption, die durch Schwefelionen verursacht wird, konnte bei diesen Messungen, die bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden, nicht festgestellt werden. Schon damals wurde dieser an sich merkwürdige Befund durch gleichzeitige Beteiligung mehrerer Reaktionen, an denen Elektronen und Ionen teilnehmen, gedeutet.

Durch spätere Untersuchungen² konnte gezeigt werden, daß der Einbau des Silbersulfids stets mit einer zusätzlichen Erzeugung von Silberionen auf Zwischengitterplätzen und Halogenionenlücken gekoppelt ist und daß fast sämtliche Störstellen bei Zimmertemperatur beweglich sind. Zwischen den einzelnen Störstellen können demnach auch bei Zimmertemperatur Reaktionen ablaufen, so daß sich nach der Lichteinstrahlung entsprechend der Diffusion der einzelnen Störstellen ein neues Gleichgewicht einstellt³. Der Abbau der sensibilisierenden

¹ STASIW, O., u. J. TELTOW: Ann. Phys. (5) **40**, 181 (1941).

² STASIW, O.: Z. Physik **127**, 522 (1950).

³ Anmerkung bei der Korrektur: Durch diese Gleichgewichtseinstellung können aus dem großen Vorrat der weiteren, durch den S-Zusatz erzeugten Störstellen die durch Bestrahlung vernichteten sensibilisierenden Zentren neu erzeugt werden. Dies ist besonders bei den bei Zimmertemperatur verformten Kristallen der Fall, bei denen neben den sensibilisierenden Zentren sicher noch größere Komplexe auftreten, über deren Absorption noch nichts Näheres bekannt ist.

Absorption kann deshalb nicht beobachtet werden. Besonders bei einem Zusatz von etwa 0,02 Mol-% Silbersulfid und bei einer Beteiligung von etwa $1/100$ der sensibilisierenden Zentren an der photochemischen Reaktion, wie dies bei den experimentellen Untersuchungen der Fall war, ist ein meßbarer Abbau der sensibilisierenden Absorption bei Zimmertemperatur nicht zu erwarten. Erst die Messungen bei Temperaturen, bei denen einige der Störstellenpartner, die für die Sensibilisierung verantwortlich sind und deren Konzentration mit der Zahl der gebildeten Reaktionsprodukte vergleichbar ist, unbeweglich bleiben, können den gewünschten Zusammenhang ergeben. Durch geeignete Versuchsführung ist es gelungen, diesen Zusammenhang festzustellen.

Ferner ist es möglich, die Entstehung der einzelnen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und Temperatur zu untersuchen. Sie zeigen erneut die bedeutende Rolle der Elektronen- und Ionenprozesse in Silberhalogeniden.

§ 2. Versuchsführung.

Die AgBr-Ag₂S-haltigen Mischkristalle wurden bei hoher Temperatur hergestellt, bei der sich sämtliche Störstellen lediglich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Als Störstellen, die durch Silbersulfidzusatz erzeugt werden¹, kommen Schwefelionen S_n^{2-} , Bromionenlücken Br^+ und Silberionen auf Zwischengitterplätzen Ag_i^+ in Frage. (Die eventuell noch auftretenden Silberionenlücken beeinflussen den photochemischen Reaktionsmechanismus nicht und werden deshalb zunächst nicht berücksichtigt. Es können auch noch assoziierte Störstellen $S_n^{2-}Br^+$ bei hoher Temperatur vorkommen. Bei Abkühlung auf Zimmertemperatur werden infolge der Diffusion der Störstellenteilchen Reaktionen stattfinden, wobei diejenige Reaktion, die der Diffusion der Bromionenlücken entspricht neben den dissoziierten Schwefelionen, die als unbeweglich bei Zimmertemperatur angenommen werden können, die langsamste ist. Die dissoziierten Störstellen Ag_i^+ , S_n^{2-} und Br^+ können zu Komplexen $Ag_i^+S_n^{2-}$ und $S_n^{2-}Br^+$ assoziieren. Infolge der langsamen Diffusion der Bromionenlücken dauert die Einstellung des Gesamtgleichgewichts bei Zimmertemperatur meistens mehrere Stunden oder Tage. Nach einer Lagerung bei Zimmertemperatur kann ein ganz bestimmtes Teilgleichgewicht erreicht werden, bei dem $Ag_i^+S_n^{2-}$, $S_n^{2-}Br^+$ und mit den Konzentrationen der photochemischen Reaktionsprodukte vergleichbare Konzentrationen der dissoziierten S_n^{2-} Ionen und Br^+ Lücken vorhanden sind. Das Absorptionsspektrum und die Veränderung dieser Absorption infolge der Lagerung bei Zimmertemperatur zeigt die Fig. 1. Unmittelbar nach der Abkühlung auf 90° K ist deutlich ein Maximum

¹ STASIW, O.: Z. Physik **130**, 39 (1951).

bei etwa 490 m μ zu erkennen. Dieses Maximum wird der Absorption¹ der dissoziierten S_G^- -Ionen zugeschrieben. Die nächste Fig. 2 zeigt die Temperaturverschiebung und die Verbreiterung der Absorption nach der Erwärmung von 90 auf 153° K. Die Verschiebung beträgt bei 470 m μ etwa 0,044 eV. Reines Silberbromid absorbiert in diesem Bereich nicht, so daß die Verschiebung und Verbreiterung der Absorption mit der Temperatur im wesentlichen den sensibilisierenden Zentren, also

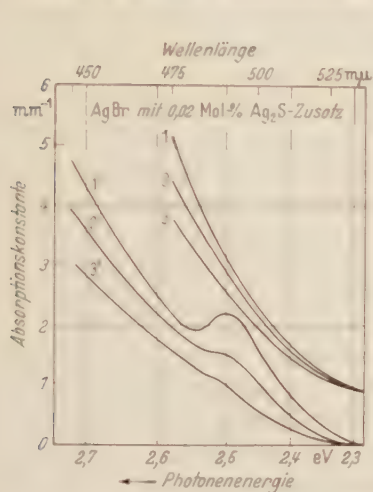


Fig. 1. Zeitliche Abnahme des Ausläufers der Zusatzabsorption bei Zimmertemperatur. Kurve 1–3 bei 300° K gemessen; Kurve 1'–3' bei 90° K gemessen; Kurve 1 und 1' unmittelbar nach dem Abschrecken; Kurve 2 und 2' 1/2 Std später; Kurve 3 und 3' 4 Std später.

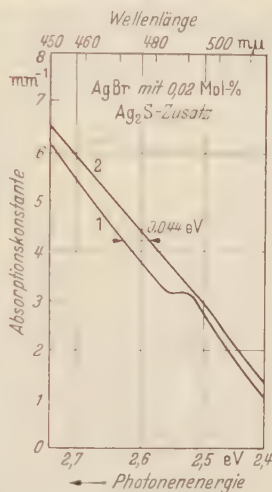


Fig. 2. Verschiebung des Ausläufers der Zusatzabsorption im unbelichteten Zustand zwischen 90 und 153° K. Kurve 1 Zusatzabsorption bei 90° K; Kurve 2 Zusatzabsorption bei 153° K.

den S_G^- -Ionen, und eventuell der überlagerten Absorption der $Ag^+S_G^-$ zuzuordnen ist. Dieser Tatbestand ist für die Deutung der Ergebnisse nach der Bestrahlung von besonderer Bedeutung.

§ 3. Das Verhalten der sensibilisierten Kristalle im kurzwelligen Bereich nach der Bestrahlung.

Nach der Bestrahlung mit der Wellenlänge 436 m μ bei einer Temperatur von 153° K entsteht eine in der Fig. 3 dargestellte Absorption. Nach Abkühlung auf 90° K ist kein Maximum mehr erkennbar. Die Temperaturverschiebung bei 470 m μ ist nach der Erwärmung auf 153° K bedeutend kleiner geworden. Dieser experimentelle Tatbestand spricht dafür, daß die ursprüngliche Absorption zum großen Teil abgebaut wurde. Würde nämlich die gemessene Absorption sich aus der ursprünglichen

¹ SEIFERT, G., O. STASIW u. CHR. VOLKE: Naturwiss. **41**, 58 (1954). — VOLKE, CHR.: Z. Physik **138**, 623 (1954).

und einer neu aufgebauten zusammensetzen, dann müßte das Maximum bei 90° K erhalten bleiben und auch die Temperaturverschiebung bei der Erwärmung mindestens den gleichen Betrag wie bei der Absorption vor der Bestrahlung besitzen. Dabei wurde noch angenommen, daß die neu entstandene Absorption keine Temperaturverschiebung und Verbreiterung zeigt. Eine solche ist sicher für neu entstandene Reaktions-

produkte, die für die Absorption verantwortlich sind, vorhanden, und die geringe Temperaturverschiebung ist wahrscheinlich ihnen zuzuordnen.

Es ist daraus erstens deutlich zu erkennen, daß es nicht zulässig ist, wie das früher von uns gemacht wurde, aus der Differenzmessung des bestrahlten und unbestrahlten Kristalls auf das Spektrum der neu entstandenen photochemischen Reaktionsprodukte im Bereich der Zusatzabsorption zu schließen. Auf diesen Tatbestand wurde schon vor kurzem hingewiesen¹. Zweitens ist damit experimentell gezeigt, daß stets mit dem Aufbau der photochemischen Reaktionsprodukte der Abfall der sensibilisierenden Absorption stattfindet. Meßbar ist dieser Abfall bei tiefen Temperaturen, bei denen die Bromionenlücken praktisch unbeweglich sind und eingefrorene Teilgleichgewichte existieren können.

Unter der Annahme, daß die photochemischen Reaktionsprodukte keine Temperaturverschiebung zeigen, ist es möglich, durch einfache Rechnung den Betrag der noch verbleibenden sensibilisierenden Absorption abzuschätzen. Sie ist in der Fig. 3 eingezeichnet. Allerdings beansprucht diese Abschätzung keine große Genauigkeit.

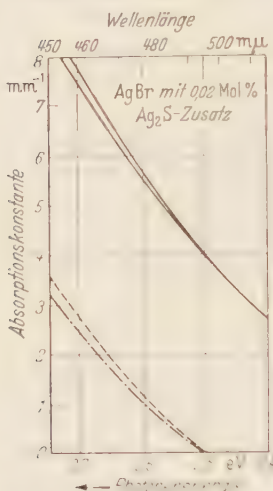


Fig. 3. Verschiebung der Absorption im bestrahlten Zustand zwischen 90 und 153° K. Obere Kurve: Gesamtaborption bei 90° K; untere Kurve Gesamtaborption bei 153° K. Gestrichelte Kurven zeigen durch Rechnung ermittelte verbleibende Zusatzabsorption nach der Bestrahlung.

§ 4. Die Bildung der photochemischen Reaktionsprodukte im langwelligen Bereich während der Bestrahlung.

In sämtlichen in letzter Zeit erschienenen Arbeiten wurde für den photochemischen Reaktionsmechanismus stets folgendes Modell zugrunde gelegt²: Der Einbau des Silbersulfids erfolgt nach dem in § 2 dargestellten Mechanismus. Die Absorption der Strahlung bei 436 mμ erfolgt zum großen Teil in den Komplexen $Ag^+S_2^{2-}$. Durch die Absorption

¹ VOLKE, CHR.: Z. Physik **138**, 623 (1954).

² STASIW, O.: Z. Physik **134**, 106 (1952).

der Strahlung in diesen Komplexen werden freie Elektronen und infolge einer Sekundärreaktion¹ Silberionen auf Zwischengitterplätzen erzeugt. Nach der Anlagerung der freien Elektronen an geeigneten Störstellen können nachträglich an denselben Ag_\square^+ -Ionen angelagert werden. Als einfachste plausible Reaktionsprodukte entstehen Farbzentren durch Anlagerung der Elektronen an Bromionenlücken. Ihre Absorption liegt im Bereich von etwa 480 bis 490 m μ .

Als weiteres Reaktionsprodukt wurde die Anlagerung der Elektronen an $[\text{S}'_G \text{Br}_\square^-]$ mit dem Maximum bei etwa 640 m μ angenommen. Das letzte einfachste Reaktionsprodukt würde durch die Anlagerung der Silberionen auf Zwischengitterplätzen an geladene $[\text{S}'_G \text{Br}_\square^-]$ -Komplexe entstehen, dessen Absorptionsmaximum bei etwa 540 bis 560 m μ liegt. Es können natürlich noch größere Komplexe, die aus der Anlagerung eines weiteren Elektrons und Silberions auf Zwischengitterplatz entstehen und deren Maximum bei etwa 720 m μ liegt, gebildet werden (Fig. 4). Die Bildung der photochemischen Reaktionsprodukte $[\text{S}'_G \text{Br}_\square]$, $\text{Ag}_\square^+ [\text{S}'_G \text{Br}_\square^-]$ und noch größerer Aggregate und ihre Zuordnung zu den entsprechenden Banden, deren Absorptionsmaxima bei etwa 640, 540 und 720 m μ liegen, wurde aus energetischen Betrachtungen erschlossen.

Einen weiteren Aufschluß erhält man, wenn man die Bildung der einzelnen photochemischen Reaktionsprodukte in ihrer Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer untersucht. Um die Verhältnisse nicht zu komplizieren, wird zunächst das Wachstum der $[\text{S}'_G \text{Br}_\square^-]$ und der $\text{Ag}_\square^+ [\text{S}'_G \text{Br}_\square^-]$ untersucht. Aus den kinetischen Gleichungen¹ erhält man für die zeitliche Zunahme der Gitterkonzentration x_3 der Komplexe $[\text{S}'_G \text{Br}_\square^-]$ die Beziehung

$$x_3 = x_{3s} - (x_{3s} - x_{3e}) \cdot e^{-\frac{\beta_3}{\alpha_3} t} \quad (1)$$

und für die Gitterkonzentration x_4 der Komplexe $\text{Ag}_\square^+ [\text{S}'_G \text{Br}_\square^-]$

$$x_4 = x_{4s} \left(1 - e^{-\frac{\beta_4}{\alpha_4} t} \right) \quad (2)$$

mit

$$\frac{\beta_3}{\alpha_3} = \frac{k_5 k_7 + k_8 n (k_7 + k_8 x_0)}{k_5 + k_6 n + k_7 + k_8 x}$$

¹ STASIW, O.: Z. Physik **134**, 106 (1952).

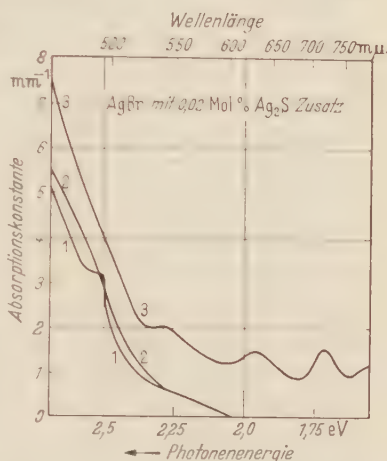


Fig. 4. Aufbau der Zentren mit den Absorptionsbanden bei 540, 640 und 720 m μ durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 436 m μ bei 153° K. Kurve 1 Absorption des unbelichteten Kristalls bei 90° K; Kurve 2 Absorption des unbelichteten Kristalls bei 153° K; Kurve 3 Absorption des bestrahlten Kristalls bei 153° K.

Dabei bedeuten x_{3s} und x_{4s} die Sättigungskonzentrationen der Störstellen x_3 und x_4 , und x_{3e} entspricht der Konzentration der x_3 -Störstellen nach der Bestrahlung noch vor dem Anlaufen der Ionenprozesse, die durch Silberionen auf Zwischengitterplätzen stattfinden. k_0 bis k_3 sind Geschwindigkeitskonstanten, n und x_0 die Gitterkonzentrationen der freien Elektronen und Silberionen auf Zwischengitterplätzen.

Die Beziehungen (1) und (2) gelten unter der plausiblen Annahme, daß zuerst nach der Belichtung die Elektronenprozesse anlaufen und durch Anlagerung der Elektronen an den Störstellen $[S_i^+ Br^-]$ die kleinsten Teilchen gebildet werden. Die größeren Teilchen $Ag^+ \cdot S_i^+ Br^-$ entstehen in größerer Konzentration erst dann, wenn eine ganz bestimmte Konzentration x_{3e} erreicht ist.

In Fig. 4 ist die Absorptionskonstante der einzelnen photochemischen Reaktionsprodukte mit dem Absorptionsmaximum bei 540, 630 und 720 m μ aufgetragen.

Die Messungen der Absorptionskonstanten wurden während der Bestrahlung mit der Linie 436 m μ durchgeführt. Das gesamte Absorptionsspektrum sämtlicher Zentren wurde während der Bestrahlungsdauer zu verschiedenen Zeiten registriert. Die Registrationsdauer war klein (etwa 20 sec) im Vergleich zu der Bestrahlungsdauer. Die Bestrahlung erfolgte ohne Unterbrechung, damit keine Rückbildung der instabilen Zentren, besonders der größeren Aggregate, während der Dunkelpause erfolgte. Die Konzentration der gebildeten photochemischen Reaktionsprodukte wurde dem Bandenmaximum bei 540, 630 und 720 m μ proportional gesetzt. Infolge der Überlappung einzelner Banden ist dies ein ungenaues Verfahren, aber es ist eine Möglichkeit, Näheres über das Wachstum der einzelnen Reaktionsprodukte während der Belichtung zu erfahren.

Man erkennt in der Fig. 5, daß die Bande bei 630 m μ , die den $[S_i^+ Br^-]$ -Zentren zugeordnet wurde, zuerst entsteht, während die Bande bei 540 m μ erst nach einer Stunde die Konzentration der $[S_i^+ Br^-]$ erreichen würde. Nach der Extrapolation auf längere Belichtungsdauer wird schließlich die Konzentration x_4 den Wert von x_3 erreichen und später diesen übertreffen. Ein solcher Verlauf der Kurven mit einem Schnittpunkt bei einer bestimmten Belichtungsdauer ergibt sich aus den Gl. (1) und (2), wenn $x_3 = x_4$ gesetzt wird. Man bekommt zunächst

$$e^{-\frac{\beta_1}{\alpha_1} t} = \frac{x_{3s} - x_{4s}}{x_{3s} - (x_{3e} + x_{4s})} \quad (3)$$

Die Beziehung (3) kann nur dann gelten, wenn die Sättigungswerte x_{4s} größer als die x_{3s} sind, weil dabei die Beziehung

$$0 = e^{-\frac{\beta_2}{\alpha_2} t} - 1 \quad (3a)$$

während der Belichtungsdauer erfüllt sein muß. Die Beziehung (3) mit der Nebenbedingung (3a) kann nur dann gelten, wenn vor dem Anlaufen der Ionenprozesse schon eine ganz bestimmte Konzentration x_3 sich eingestellt hat.

Dieser experimentelle Versuch (Fig. 5) zeigt, daß die Zunahme der Absorption während der Belichtung mit der schon früher gemachten Zuordnung¹ verträglich ist. Die Zunahme der einzelnen Konzentrationen kann durch die Gl. (1) und (2) beschrieben werden.

Die Berechnungen stellen nur eine Näherung dar. Die Gleichungen,

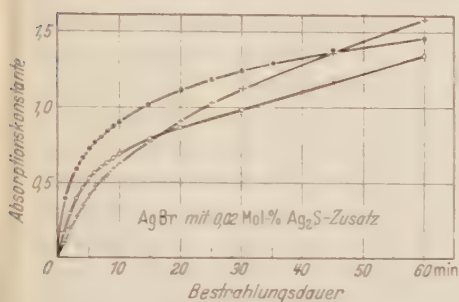


Fig. 5. Zeitliches Wachstum der Absorptionsbanden in den Maxima während der Bestrahlung mit 436 mμ bei 153° K. ○○○ Absorptionsmaximum bei 540 mμ; · Absorptionsmaximum bei 640 mμ; +++ Absorptionsmaximum bei 720 mμ.

die das Wachstum der einzelnen Störstellen in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer beschreiben, sind unter vereinfachten Annahmen¹, die experimentell nicht ganz zutreffen, entwickelt worden, wobei die Bildung noch größerer Aggregate vernachlässigt wurde. Die Diskussion der Zunahme von größeren Aggregaten, die der Bande bei 720 mμ entsprechen, erfordert einen bedeutend größeren Aufwand an Rechnung und läßt sich mit zulässiger Näherung kaum durchführen. Es ist jedoch ohne weiteres plausibel, daß das Wachstum der größeren Komplexe in dem Anfangsstadium der Belichtung noch geringere Werte als x_3 und x_4 besitzen muß. Im Anfangsstadium müssen sich nämlich zuerst die kleineren Komplexe bilden, damit aus ihnen die größeren entstehen können.

Die Bildung der kleinsten Komplexe, die durch Elektronenprozesse, also noch vor dem Anlaufen der Ionenprozesse, entstehen, kann auch direkt experimentell beobachtet werden. Wird nämlich ein AgBr-Kristall mit Ag₂S-Zusatz auf eine Temperatur abgekühlt, bei der die Ionenprozesse praktisch eingefroren sind und nur noch Elektronenprozesse stattfinden, dann sollte, falls überhaupt ein photochemischer Prozeß existiert, nur noch die Bande bei 640 mμ erscheinen. Fig. 6

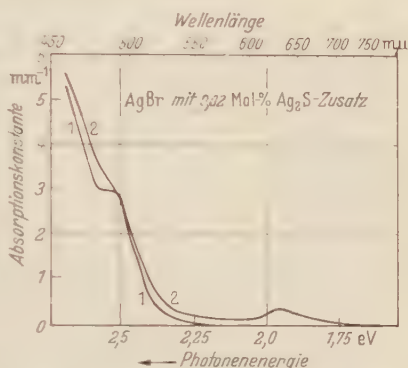


Fig. 6. Der Aufbau der Bande bei 640 mμ durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 436 mμ bei 90° K. Kurve 1 Absorption des unbelichteten Kristalls bei 90° K; Kurve 2 Absorption des bestrahlten Kristalls bei 90° K.

¹ STASIW, O.: Z. Physik **134**, 106 (1952).

zeigt die Ergebnisse solcher Untersuchungen. Es ist deutlich die Bande bei $640 \text{ m}\mu$ (allerdings nach längerer Bestrahlung), die den aus reinen Elektronenprozessen entstandenen kleinsten Komplexen $[\text{S}_6^-\text{Br}]$ zugeordnet wurde, erkennbar. Die zusätzlich aufgebaute Absorption im kurzwelligen Bereich ist den Farbzentren und der Anlagerung der Elektronen an inneren Oberflächen zuzuordnen¹.

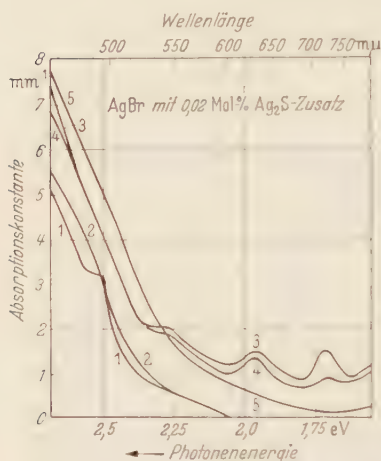


Fig. 7. Thermischer und optischer Abbau der durch Bestrahlung mit $436 \text{ m}\mu$ bei 153°K erzeugten langwelligen Absorptionsbanden und gleichzeitiger Aufbau einer kurzwelligeren Absorption. Kurve 1 Absorption des unbelichteten Kristalls bei 90°K ; Kurve 2 Absorption des unbelichteten Kristalls bei 153°K ; Kurve 3 Absorption des bestrahlten Kristalls bei 153°K ; Kurve 4 Absorption des bestrahlten Kristalls nach Abkühlung auf 90°K , Abkühlungsdauer etwa 4 min; Kurve 5 Absorption des bestrahlten Kristalls bei 90°K nach zweistündigem Ausbleichen mit Licht der Wellenlängen $\lambda > 550 \text{ m}\mu$ bei 90°K .

$\lambda > 550 \text{ m}\mu$ bei 90°K findet ein weiterer Abbau der langwelligsten Bande statt. Im allgemeinen ist der Abbau dieser langwelligen Absorption mit einem Aufbau im kurzwelligen Bereich verbunden. Dieser Aufbau erfolgt nicht quantitativ. Für jedes abgebaute langwellige Zentrum erscheint sicher nicht ein Zentrum im kurzwelligen Gebiet. Wie Scholtz² gezeigt hat, erfolgt im wesentlichen die Rekombination zu dem Anfangszustand.

Einige Kristalle zeigen jedoch nach der Einstrahlung im langwelligen Bereich eine direkte Umwandlung in Kolloid. Ein solches Verhalten ist

§ 5. Optischer und thermischer Abbau der photochemischen Reaktionsprodukte.

Nach der Absorption von Strahlung der Wellenlänge $436 \text{ m}\mu$ in den sensibilisierenden Zentren entsteht neben den photochemischen Reaktionsprodukten, die den Banden bei 540 , 630 und $720 \text{ m}\mu$ (Fig. 7) entsprechen, noch eine Absorption im kurzwelligen Bereich. Die neu aufgebaute Absorption im kurzwelligen Bereich zeigt, wie in § 2 gezeigt wurde, nur eine geringe Temperaturverschiebung. Besonders deutlich ist der thermische Abbau und die geringe Stabilität der größeren Aggregate (auch bei tiefer Temperatur), die der Absorption bei $720 \text{ m}\mu$ entsprechen, zu sehen. Wird der Kristall nach der Bestrahlung bei 153°K auf die Temperatur von 90°K im Dunkeln abgekühlt, so baut sich schon während der Abkühlung ein Teil der langwelligsten Absorption ab. Auch nach der Absorption von Strahlung der Wellenlänge

¹ STASIW, O.: Z. Physik **138**, 246 (1954).

² SCHOLTZ, A.: Z. Physik **137**, 207 (1954).

durchaus plausibel, wenn man die kurzwelligste Absorption den an inneren Oberflächen adsorbierten Silberatomen, die nach der Bestrahlung ebenfalls entstehen, zuordnet. Auch bei tieferen Temperaturen ist eine Koagulation des atomaren Oberflächensilbers und die Kolloidbildung möglich. Für die Bildung des kolloidalen Silbers wird wahrscheinlich die Beschaffenheit der inneren Oberflächen maßgebend sein.

Schlußbemerkung.

Es ist gezeigt worden, daß bei der Bildung der experimentell gemessenen großen Zahl der Reaktionsprodukte Elektronen und Ionenprozesse maßgebend beteiligt sind. Im Silberbromid mit Silbersulfidzusatz werden unterhalb von 153°K praktisch keine photochemischen Reaktionen beobachtet. Nur nach längerer Bestrahlung werden noch in geringem Umfang bei der Temperatur von 83°K reine Elektronenprozesse stattfinden. Sie führen zur Bildung der geringen Absorption bei $640\text{ m}\mu$. Daneben können noch photochemische Prozesse, die im Zusammenhang mit den inneren Oberflächen stehen, beobachtet werden. Im Gegensatz zu Silberbromid wird im Silberchlorid mit Silbersulfidzusatz auch bei der Temperatur der flüssigen Luft eine hohe Ausbeute an verschiedenartigen Reaktionsprodukten — die mit Ionenprozessen im Zusammenhang stehen — experimentell festgestellt. Diese Versuche führen zu der Vermutung, daß im Silberchlorid (falls die Ionenprozesse einen Beitrag zur Bildung der photochemischen Reaktionsprodukte liefern) die Beweglichkeit der Silberionen auf Zwischengitterplätzen bei tiefen Temperaturen größer als im Silberbromid ist. Aus den noch nicht veröffentlichten Messungen der Ionenleitung von Frl. EBERT konnte dieser überraschende Tatbestand durchaus bestätigt werden. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß die Beweglichkeit der Ag^+ -Ionen größer oder mindestens so groß wie in AgBr ist. Die bedeutend kleinere Ionenleitung von reinem AgCl gegenüber reinem AgBr bei gleicher Temperatur ist auf die geringe Konzentration der Ionen auf Zwischengitterplätzen zurückzuführen.

Es ist zu erwarten, daß auch im AgCl mit Ag_2S ähnliche Prozesse wie im AgBr ablaufen. Es werden deshalb noch ähnliche Messungen an AgCl mit Ag_2S bei den Temperaturen unterhalb von 83°K durchgeführt.

Berlin, Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Die Friedelsche Regel im Lichte der dynamischen Interferenztheorie.

Von

H. NIEHRS.

(Eingegangen am 27. Oktober 1954.)

Vom Standpunkt der dynamischen Interferenztheorie beschränkt sich der Geltungsbereich der FRIEDELschen Regel auch für nichtabsorbierende Kristalle auf bestimmte Bereiche der Einstrahlungsrichtung. Zu ihnen gehören im wesentlichen der Fall der Einfachinterferenz und der Fall, daß nur zwei reelle Wellenfelder im Kristall auftreten.

Einleitung.

Vor einiger Zeit haben MIYAKE und UYEDA [1] bei Reflexionsversuchen mit Elektronenstrahlen an frischen (110)-Spaltflächen von Zinkblende systematisch Unterschiede in den Intensitäten der Reflexe (mmn) und $(mm\bar{n})$ bei Einstrahlung parallel zur (001)-Fläche festgestellt, was ein Versagen der FRIEDELschen Regel β bedeutet. In ihrer allgemeinen Fassung besagt diese Regel, daß enantiomorphe Kristalle durch Interferenzversuche nicht voneinander unterschieden werden können (Invarianz der Interferenzerscheinungen gegenüber einer Inversion der Ortsvektoren der beugenden Kristallpunkte). Äquivalent mit dieser ersten Fassung ist eine zweite, daß die Interferenzstrahlen eines Kristalls (symmetrischer Gestalt) bis auf eine Inversion des gesamten Strahlungsgangs unverändert bleiben, wenn die Einstrahlrichtung (bei unverändertem Kristall) gerade umgekehrt wird (Invarianz der Interferenzerscheinungen gegenüber einer Inversion der Einstrahlrichtung). Die Äquivalenz erhellt daraus, daß Inversion des Kristalls = Inversion der Einstrahlrichtung mit einer Inversion des ganzen Versuchssystems bedeuten und nur eine Inversion des gesamten Koordinatensystems in der mathematischen Darstellung zur Folge haben können.

Schon vor längerer Zeit hat man erkannt, daß die Gültigkeit der FRIEDELschen Regel auf nichtabsorbierende Kristalle beschränkt bleibt (siehe z. B. [4]). Dies haben NISHIKAWA und MATSUKAWA [5], COSLER, KNOI und PRINS [6] auch experimentell an ZnS durch Verwendung von Röntgenstrahlen gezeigt, deren Wellenlänge nahe unterhalb der K -Absorptionskante von Zn lag. Bei Elektroneninterferenzen sind jedoch ausreichende Unterschiede des Verhältnisses Absorption: Streuung für Zn und S nicht zu erwarten. Eine auf Absorption gegründete Erklärung des eingangs erwähnten Versuchsergebnisses scheidet also

wohl aus. Tatsächlich haben KOHRA, UYEDA und MIYAKE² auch bald danach das Versagen der FRIEDELSCHE Regel für diesen Fall vom Standpunkt der dynamischen Interferenztheorie *ohne* Annahme von Absorption erklärt. Jedoch ist dieser Fall durch komplexe Wellenvektoren und Mehrfach-Interferenz (simultane Interferenz an mehreren Netzebenen-scharen) im Kristall charakterisiert, und die Verfasser teilen die bisher unwiderlegte Meinung, daß die FRIEDELSCHE Regel für den LAUE-Fall, in dem nur reelle Wellenvektoren auftreten, (für nichtabsorbierende Kristalle) aufrechterhalten werden kann.

Der Zweck des vorliegenden Aufsatzes ist es, zu zeigen, daß vom Standpunkt der dynamischen Interferenztheorie aus der Geltungsbereich der FRIEDELSCHE Regel noch weiter eingeschränkt werden muß, nämlich a) auf den Fall der Einfach-Interferenz überhaupt (einschließlich BRAGG-Fall), b) auf besondere Fälle der Mehrfach-Interferenz, die sich in ihrer Allgemeinheit natürlich nicht vollständig übersehen lassen. Im folgenden Teil A werden die Strahlintensitäten für zwei enantiomorphe Kristalle *cet. par.* verglichen. In Teil B wird der Vergleich an einem Kristall mit zueinander umgekehrten Einstrahlrichtungen *cet. par.* durchgeführt. Beide Vergleiche führen erwartungsgemäß zu demselben Kriterium für die Gültigkeit der FRIEDELSCHE Regel. Seine Form läßt nicht ohne weiteres erkennen, warum es für Kristalle mit Symmetriezentrum von selbst erfüllt ist. In Teil C werden daher die spezifischen Beziehungen zwischen den Wellenamplituden in Kristallen mit Symmetriezentrum entwickelt, aus denen das Erfülltsein des Kriteriums ersichtlich wird. In Teil D schließlich wird dies für alle Kristalle (auch ohne Symmetriezentrum) im Falle der Einfach-Interferenz und im Falle des Auftretens von nur zwei reellen Wellenfeldern gezeigt.

A. Enantiomorphe Kristalle bei gleicher Einstrahlung.

Die im folgenden verwendeten Bezeichnungen entsprechen im wesentlichen den von v. LAUE [7] verwendeten¹.

Eine ebene Welle von Elektronen

$$e^{-2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{t})} \cdot e^{-2\pi i E t / h}$$

(Amplitude gleich 1, E Energie der einfallenden Elektronen, \mathbf{t} Wellenvektor, \mathbf{r} Ortsvektor, t Zeit, h Wirkungsquantum) falle in zwei Versuchen auf planparallele Kristallplatten gleicher Dicke D und mit Elementarzellen gleicher Gestalt und Lage, die jedoch zueinander enantiomorph seien. Wir bezeichnen sie mit

+ Kristall und - Kristall.

¹ Insbesondere entsprechen die Gln. (1), (3), (4), (5), (11) und (14) den dortigen in § 19 (19.3), (19.7), (19.6), (19.17), (19.44).

Vom Standpunkt der dynamischen Interferenztheorie werden ihre für die Interferenzen maßgebenden Eigenschaften vollständig durch die Ortsfunktionen des inneren Potentials

$$\Phi(\mathbf{r}) = E \cdot \sum_{\mathbf{g}} \varphi_{\mathbf{g}}^{\dagger} \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{b}_{\mathbf{g}}, \mathbf{r})} \quad ; \quad \bar{\Phi}(\mathbf{r}) = E \cdot \sum_{\mathbf{g}} \bar{\varphi}_{\mathbf{g}} \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{b}_{\mathbf{g}}, \mathbf{r})} \quad (1)$$

($\mathbf{b}_{\mathbf{g}} = -\mathbf{b}_{-\mathbf{g}}$ = reziproker Gittervektor zum Indextripel \mathbf{g}) beschrieben, und die Enantiomorphie der beiden Kristallgitter drückt sich durch die Beziehung

$$\bar{\Phi}(\mathbf{r}) = \Phi(-\mathbf{r})$$

aus, wenn wir uns den Nullpunkt des Ortsvektorensystems in die Mittelebene der planparallelen Kristallplatten gelegt denken. Für die FOURIER-Koeffizienten folgt daraus die Beziehung

$$(\varphi_{-\mathbf{g}}^{\dagger}) = \varphi_{\mathbf{g}}^{\dagger} = \bar{\varphi}_{-\mathbf{g}} = \bar{\varphi}_{\mathbf{g}}^{\dagger}. \quad (2)$$

Die SCHRÖDINGER-Gleichungen lauten für die beiden Kristalle entsprechend verschieden und ihre Lösungen seien

$$\dot{\mathbf{u}}_j = \sum_{\mathbf{g}} \dot{\mathbf{u}}_{j\mathbf{g}}^{\dagger} \cdot e^{-2\pi i(\dot{\mathbf{R}}_{j\mathbf{g}}, \mathbf{r})} \quad \bar{\mathbf{u}}_j = \sum_{\mathbf{g}} \bar{\mathbf{u}}_{j\mathbf{g}} \cdot e^{-2\pi i(\bar{\mathbf{R}}_{j\mathbf{g}}, \mathbf{r})}, \quad (3)$$

worin

$$\dot{\mathbf{R}}_{j\mathbf{g}} = \dot{\mathbf{R}}_{j0} + \mathbf{b}_{\mathbf{g}} \quad \bar{\mathbf{R}}_{j\mathbf{g}} = \bar{\mathbf{R}}_{j0} + \mathbf{b}_{\mathbf{g}}. \quad (4)$$

Der Index j numeriert die verschiedenen linear unabhängigen Lösungen. Für die einzelnen FOURIER-Amplituden $\dot{\mathbf{u}}_{j\mathbf{g}}$ bzw. $\bar{\mathbf{u}}_{j\mathbf{g}}$ einer jeden Lösung folgt aus der SCHRÖDINGER-Gleichung als notwendige Beziehung das System der Amplitudengleichungen

$$\dot{\mathbf{R}}_{j\mathbf{g}}^2 - K^2 \cdot \dot{\mathbf{u}}_{j\mathbf{g}} = \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{g}} \varphi_{\mathbf{g}-\mathbf{h}}^{\dagger} \cdot \dot{\mathbf{u}}_{j\mathbf{h}} \quad \bar{\mathbf{R}}_{j\mathbf{g}}^2 - K^2 \cdot \bar{\mathbf{u}}_{j\mathbf{g}} = \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{g}} \varphi_{\mathbf{g}-\mathbf{h}}^{\dagger} \cdot \bar{\mathbf{u}}_{j\mathbf{h}} \quad (5)$$

$[k^2 - \mathbf{P}^2, K^2 - \mathbf{P}^2, (1 - q_0)]$ für alle Indextripel \mathbf{g} . Unbekannte dieses Systems von homogenen linearen Amplitudengleichungen sind neben den Amplitudenverhältnissen $\dot{\mathbf{u}}_{j\mathbf{g}} / \dot{\mathbf{u}}_{j0}$ bzw. $\bar{\mathbf{u}}_{j\mathbf{g}} / \bar{\mathbf{u}}_{j0}$ auch der der Lösung Nr. j zugeordnete Wellenvektor $\dot{\mathbf{R}}_{j0}$ bzw. $\bar{\mathbf{R}}_{j0}$. Bezüglich dieser Unbekannten sind die beiden Gleichungssysteme für den + Kristall und den - Kristall zueinander konjugiert komplex. Für ihre Lösungen gilt also

$$\dot{\mathbf{R}}_{j0} = \bar{\mathbf{R}}_{j0}^{\dagger}, \quad (6)$$

$$\dot{\mathbf{u}}_{j\mathbf{g}} = \bar{\mathbf{u}}_{j\mathbf{g}}^{\dagger}. \quad (7)$$

Damit lauten die Lösungen nach dem Ansatz (3)

$$\dot{u}_j = \sum_g \dot{u}_{jg}^* \cdot e^{-2\pi i (\dot{\mathfrak{R}}_{jg}^*, \tau)} \quad \bar{u}_j = \sum_g \dot{u}_{jg}^* \cdot e^{-2\pi i (\dot{\mathfrak{R}}_{jg}^*, \tau)} \quad (8)$$

und es gilt im allgemeinen ohne Rücksicht darauf, ob $\dot{\mathfrak{R}}_{j0}$ reell oder komplex ist,

$$|\dot{u}_j| \neq |\bar{u}_j|. \quad (9)$$

Zu dieser besonderen, durch Gl. (6) postulierten, paarweisen Numerierung (*j*) der Lösungen ist eine Bemerkung nötig: Die verschiedenen Werte von $\dot{\mathfrak{R}}_{j0}$ bzw. $\bar{\mathfrak{R}}_{j0}$ ergeben sich aus der Säkulargleichung des Amplitudengleichungssystems. Diese Gleichung wird durch das Verschwinden der Determinante einer hermiteschen Matrix des Gleichungssystems ausgedrückt; sie ist also reell und für beide Kristalle die gleiche. Ist $\dot{\mathfrak{R}}_{j0}$ ein möglicher Wellenvektor für den $+$ Kristall und $\dot{\mathfrak{R}}_{j'0}^*$ ein solcher für den $-$ Kristall, so gibt es auch einen Index j' , so daß

$$\dot{\mathfrak{R}}_{j'0} = \dot{\mathfrak{R}}_{j0}^* \quad \bar{\mathfrak{R}}_{j'0} = \dot{\mathfrak{R}}_{j0}$$

mögliche Wellenvektoren sind und die Lösungen liefern

$$\dot{u}_{j'} = \sum_g \dot{u}_{j'g}^* \cdot e^{-2\pi i (\dot{\mathfrak{R}}_{j'g}^*, \tau)} \quad \bar{u}_{j'} = \sum_g \dot{u}_{j'g}^* \cdot e^{-2\pi i (\dot{\mathfrak{R}}_{j'g}^*, \tau)}$$

Aber es ist im allgemeinen (auch bei beliebiger Normierung)

$$\dot{u}_{j'g} = \bar{u}_{j'g}^* \neq \dot{u}_{jg}^* = \bar{u}_{jg}$$

und daher

$$\begin{aligned} \dot{u}_{j'} &\neq \bar{u}_j \\ \bar{u}_j &\neq \bar{u}_{j'} \end{aligned}$$

Für reelle Wellenvektoren $\dot{\mathfrak{R}}_{j0}$ werden einerseits die Lösungen Nr. j und j' identisch, d.h.

$$\dot{u}_{j'} \equiv \dot{u}_j \quad \bar{u}_{j'} \equiv \bar{u}_j;$$

aber es bleibt andererseits bei Gln. (7) und (9). Wir fassen zusammen: Zwar ist die Gesamtheit der Wellenvektoren $\dot{\mathfrak{R}}_{j0}$ dieselbe wie die Gesamtheit der Wellenvektoren $\bar{\mathfrak{R}}_{j0}$ (nur die Numerierung nach dem Index j ist eine andere), es gibt aber im allgemeinen für die beiden betrachteten Kristalle keine identischen Lösungen.

Ferner ist natürlich

mit \dot{u}_j auch mit \bar{u}_j auch

$$\dot{u}_j^* = \sum_g \dot{u}_{jg}^* \cdot e^{-2\pi i (-\dot{\mathfrak{R}}_{j0}^* + b_g, \tau)} \quad \bar{u}_j^* = \sum_g \dot{u}_{jg}^* \cdot e^{-2\pi i (-\dot{\mathfrak{R}}_{j0} + b_g, \tau)}$$

($\vec{g} = -g$) jeweils eine Lösung der (reellen) zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung. Aber sie ist nicht verträglich mit der Grenzbedingung an der Eintrittsfläche, daß die Tangentialkomponente eines Wellenvektors in der Lösung mit derjenigen von \mathbf{f} übereinstimmen muß. Ist nämlich, wie wir es entsprechend dieser Grenzbedingung für die Tangentialkomponente (zusätzlicher Index t anzunehmen haben, für alle i

$$\dot{\mathfrak{R}}_{j0t}^* = \mathfrak{k}_t \quad \dot{\mathfrak{R}}_{j0t}^* = \mathfrak{k}_t^\dagger, \quad (10)$$

so kann im allgemeinen nicht auch für ein gewisses Tripel g

$$-\dot{\mathfrak{R}}_{j0t}^* + \mathfrak{b}_{gt} = \mathfrak{k}_t^\dagger \quad -\dot{\mathfrak{R}}_{j0t} + \mathfrak{b}_{gt} = \mathfrak{k}$$

gelten. Die Lösungen $\dot{\mathfrak{u}}_j^*$ bzw. $\bar{\mathfrak{u}}_j^*$ scheiden also aus.

Weitere Grenzbedingungen fordern die Stetigkeit der Resultierenden U_z der FOURIER Wellen gleicher Tangentialkomponente \mathfrak{k}_t \mathfrak{b}_{gt} und die Stetigkeit ihrer Gradient-Vertikalkomponenten $\epsilon U_z / \epsilon z$ an den Grenzflächen. Vernachlässigen wir die Brechung an den Grenzflächen und damit die dortselbst reflektierten Strahlen, so werden die Stetigkeitsbedingungen für U_z und für $\epsilon U_z / \epsilon z$ identisch. Die Grenzbedingungen an der Eintrittsfläche bestimmen nun diejenige Linearkombination

$$\sum_j \dot{C}_j \cdot \dot{\mathfrak{u}}_j \quad \sum_j \bar{C}_j \cdot \bar{\mathfrak{u}}_j,$$

welche im Kristall wirklich auftritt¹. Ihre Gleichungen lauten daher

$$\left. \begin{aligned} \sum_j \dot{C}_j \dot{\mathfrak{u}}_{j0} \cdot e^{-2\pi i (\dot{\mathfrak{R}}_{j0}, \mathbf{r}_e)} &= e^{-2\pi i (\mathbf{f}, \mathbf{r}_e)} & \sum_j \bar{C}_j \dot{\mathfrak{u}}_{j0}^* \cdot e^{-2\pi i (\dot{\mathfrak{R}}_{j0}^*, \mathbf{r}_e)} &= e^{-2\pi i (\mathbf{f}, \mathbf{r}_e)} \\ \sum_j \dot{C}_j \dot{\mathfrak{u}}_{jg} \cdot e^{-2\pi i (\dot{\mathfrak{R}}_{jg}, \mathbf{r}_e)} &= 0 & \sum_j \bar{C}_j \dot{\mathfrak{u}}_{jg}^* \cdot e^{-2\pi i (\dot{\mathfrak{R}}_{jg}^*, \mathbf{r}_e)} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

für alle $g \neq 0$, worin \mathbf{r}_e den Ortsvektor eines beliebigen Punktes der Eintrittsfläche bedeutet. Dividieren wir diese Gleichungen durch diejenigen Exponentialteillaktoren, welche nach Gln (4) und (10) in allen Summengliedern die gleichen sind, und bezeichnen wir die Komponente in Richtung der Vertikalen zu den Grenzflächen, von der Eintrittsfläche zur Austrittsfläche weisend, mit dem zusätzlichen Index z bei den Vektoren, so erhalten wir wegen $\mathbf{r}_{ez} = -D/2$

$$\left. \begin{aligned} \sum_j \dot{C}_j \dot{\mathfrak{u}}_{j0} \cdot e^{+\pi i \dot{\mathfrak{R}}_{j0z} D} &= e^{+\pi i \mathfrak{k}_z D} & \sum_j \bar{C}_j \dot{\mathfrak{u}}_{j0}^* \cdot e^{+\pi i \dot{\mathfrak{R}}_{j0z}^* D} &= e^{+\pi i \mathfrak{k}_z D} \\ \sum_j \dot{C}_j \dot{\mathfrak{u}}_{jg} \cdot e^{+\pi i \dot{\mathfrak{R}}_{j0z} D} &= 0 & \sum_j \bar{C}_j \dot{\mathfrak{u}}_{jg}^* \cdot e^{+\pi i \dot{\mathfrak{R}}_{j0z}^* D} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

¹ Da \mathfrak{R}_{j0t} reell ist, kann * auch weglassen.

² Wir beschränken uns der Einfachheit halber auf den LAUE-Fall.

für alle $g \neq 0$. Wir denken uns nun die Lösungen \dot{u}_j bereits so normiert, daß die Gleichungen für den

+ Kristall mit

$$\dot{C}_j = e^{+\pi i (t_2 - \mathfrak{R}_{j0z}) D} \quad (13)$$

gerade erfüllt sind.

Dann bestimmen die Gleichungen für den - Kristall eindeutig die Werte von \bar{C}_j . Sie sind nur erfüllt mit

$$\bar{C}_j = e^{+\pi i (t_2 - \mathfrak{R}_{j0z}^*) D}. \quad (13')$$

Denn mit diesen Werten erscheint das Gleichungssystem für den - Kristall identisch mit dem konjugiert komplexen Gleichungssystem des + Kristalls.

Mit den Werten aus (13) und (8) ergeben sich dann die im Kristall wirklich auftretenden Wellenfelder

$$\dot{C}_j \cdot \dot{u}_j \quad \bar{C}_j \cdot \bar{u}_j.$$

Die resultierenden Amplituden der austretenden Strahlen ergeben sich nunmehr aus den Grenzbedingungen an der Austrittsfläche zu

$$\dot{U}_g = \sum_j \dot{C}_j \dot{u}_{jg}^* \cdot e^{-2\pi i (\mathfrak{R}_{jg}^*, r_a)} \quad \bar{U}_g = \sum_j \bar{C}_j \bar{u}_{jg}^* \cdot e^{-2\pi i (\mathfrak{R}_{jg}^*, r_a)} \quad (14)$$

für alle Indextripel g , wenn r_a der Ortsvektor eines beliebigen Punktes an der Austrittsfläche ist. Unter Berücksichtigung der Gln. (4) und (10) wird also mit $r_{az} = +D/2$

$$|\dot{U}_g| = \left| \sum_j \dot{u}_{jg}^* \cdot e^{-2\pi i \mathfrak{R}_{j0z}^* D} \right| \quad |\bar{U}_g| = \left| \sum_j \bar{u}_{jg}^* \cdot e^{-2\pi i \mathfrak{R}_{j0z}^* D} \right| \quad (15)$$

und es ist im allgemeinen, auch wenn \mathfrak{R}_{j0} sämtlich reell sind,

$$\dot{U}_g \neq \bar{U}_g.$$

Die Bedingungen für gleiche Intensitäten entsprechender Strahlen von zwei enantiomorphen Kristallen lauten vielmehr

$$\sum_j u_{jg} \cdot e^{-2\pi i \mathfrak{R}_{j0z} D} = \sum_j u_{jg} \cdot e^{+2\pi i \mathfrak{R}_{j0z} D}, \quad (16)$$

wenn

$$\sum_g u_{jg} \cdot e^{-2\pi i (\mathfrak{R}_{jg}, r - r_0)}$$

die Wellenfelder in einem der beiden Kristalle sind.

In Teil C zeigen wir, welche besonderen Beziehungen zwischen den u_g bei Kristallen mit Inversionszentrum die Erfüllung von Gl. (16) garantieren. In Teil D schließlich wird bewiesen, daß diese Gleichheit immer für den Fall der Einfachinterferenz besteht.

B. Entgegengesetzte Einstrahlungsrichtungen an einem Kristall.

Wir nehmen nunmehr eine planparallele Kristallplatte der Dicke D und mit dem inneren Potential

$$\Phi(\mathbf{r}) = E \cdot \sum_g \varphi_g \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{b}_g, \mathbf{r})} \quad (17)$$

an (Bedeutung wie in Teil A). Betrachten wir zwei Interferenzversuche an diesem Kristall, die sich nur dadurch unterscheiden, daß die Einstrahlungsrichtung der ebenen Welle im zweiten Versuch gerade umgekehrt ist. Die einfallende ebene Welle sei bei

Einstrahlung von oben

$$e^{-2\pi i(\mathbf{k}, \mathbf{r})} \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{l}, \mathbf{r})}$$

Einstrahlung von unten

$$e^{-2\pi i(\mathbf{l}, \mathbf{r})} \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{k}, \mathbf{r})}$$

Da die beiden Wellenvektoren links und rechts entgegengesetzt gleich sind, werden die ortsabhängigen Exponentialfaktoren links und rechts zueinander konjugiert komplex. Die SCHRÖDINGER-Gleichung ist in beiden Versuchen die gleiche. Ihre Lösungen seien

$$u_j = \sum_g u_{jg} \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{R}_{jg}, \mathbf{r})} \quad u_j^* = \sum_g u_{jg}^* \cdot e^{+2\pi i(\mathbf{R}_{jg}^*, \mathbf{r})} \quad (18)$$

Die angeschriebenen Lösungen sind konjugiert komplex. Beide befriedigen sie für beide Versuche die (reelle) SCHRÖDINGER-Gleichung. Ist jedoch, wie wir es nach den Grenzbedingungen an der Eintrittsfläche für die Tangentialkomponenten anzunehmen haben [vgl. Gl. (10)]

$$\mathfrak{R}_{j0t} = \mathfrak{I}_t \quad | \quad -\mathfrak{R}_{j0t}^* = -\mathfrak{I}_t^\dagger, \quad (19)$$

so ist im allgemeinen für keinen Wert \mathbf{b}_g

$$-\mathfrak{R}_{j0t}^* + \mathbf{b}_{gt} = \mathfrak{I}_t^\dagger \quad | \quad \mathfrak{R}_{j0t} + \mathbf{b}_{gt} = -\mathfrak{I}_t.$$

Es gilt also für jeweils einen der Versuche nur die unter (18) links bzw. rechts angeschriebene Lösung, nicht die dazu konjugiert komplexe. Der Index j bezeichnet die verschiedenen (mit dieser Grenzbedingung vereinbaren) Lösungen. Sie ergeben sich auf Grund des Systems der Amplitudengleichungen [vgl. Gl. (5)] und ihrer reellen Sakulargleichung aus den verschiedenen möglichen Werten von

$$\mathfrak{R}_{j0} \quad | \quad -\mathfrak{R}_{j0}^*.$$

Anzumerken wäre, daß wir am Schluß Interferenzstrahlen zum reziproken Gittervektor

$$-\mathbf{b}_g \quad \text{und} \quad -\mathbf{b}_g,$$

† Da \mathfrak{R}_{j0t} reell ist, kann * auch wegb bleiben.

also nach dem Ansatz (18) zum gleichen (nicht entgegengesetzt gleichen) Indextripel g zu vergleichen haben werden.

Zu jedem Index j gibt es natürlich wegen der reellen Säkulargleichung auch einen Index j' , so daß

$$\Re_{j'0} = \Re_{j0}^* \qquad -\Re_{j'0}^* = -\Re_{j0}$$

eine mit der Grenzbedingung (19) vereinbare Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung liefert. Für reelle \Re_{j0} sind die Lösungen u_j und $u_{j'}$ identisch. Für komplexe \Re_{j0} hingegen ist im allgemeinen $|u_{j'g}| \neq |u_{jg}|$.

Diejenige Linearkombination der Lösungen (18), welche im Kristall wirklich auftritt, wird wieder durch die Grenzbedingungen an der Eintrittsfläche bestimmt¹. Für ihre Aufstellung gilt wieder das auf S. 110 Gesagte. Den Mittelpunkt des Ortsvektorensystems denken wir uns wieder in die Mittelebene zwischen den Grenzflächen des Kristalls gelegt und der Index z bezeichne die Komponente der Vektoren in Richtung der Vertikalen zu den Grenzflächen, von der oberen zur unteren Fläche weisend. Nach den vereinfachenden Operationen, die dem Übergang von Gl. (11) zu (12) entsprechen, lauten dann die Grenzbedingungen an der Eintrittsfläche, d. h. der

$$\left. \begin{array}{l} \text{Oberseite, } r_z = -D/2 \\ \sum_j C_j \cdot u_{j0} \cdot e^{+\pi i \Re_{j0z} D} = e^{\pi i t_z D} \\ \sum_j C_j \cdot u_{jg} \cdot e^{+\pi i \Re_{j0z} D} = 0 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{Unterseite, } r_z = +D/2 \\ \sum_j C'_j \cdot u_{j0}^* \cdot e^{+\pi i \Re_{j0z}^* D} = e^{\pi i t_z D} \\ \sum_j C'_j \cdot u_{jg}^* \cdot e^{+\pi i \Re_{j0z}^* D} = 0 \end{array} \right\} \quad (20)$$

für alle $g \neq 0$.

Wir denken uns die Lösungen u bereits so normiert, daß die Gleichungen für Einstrahlung von *oben* mit

$$C_j = e^{+\pi i (t_z - \Re_{j0z}) D} \quad (21)$$

gerade erfüllt sind.

Dann bestimmen die Gleichungen für Einstrahlung von *unten* die Werte von C'_j . Sie sind nur erfüllt mit

$$C'_j = e^{+\pi i (t_z - \Re_{j0z}^*) D}. \quad (21')$$

Denn mit diesen Werten erscheint das Gleichungssystem für Einstrahlung von unten identisch mit dem konjugiert komplexen Gleichungssystem für Einstrahlung von oben.

¹ Wir beschränken uns der Einfachheit halber auf den LAUE-Fall.

Mit den Werten aus (21) und (18) ergeben sich dann die im Kristall wirklich auftretenden „Wellenfelder“

$$C_j \cdot u_j \quad | \quad C'_j \cdot u_j^*.$$

Die resultierenden Amplituden U_g , bzw. U'_g der austretenden Strahlen ergeben sich nunmehr aus den Grenzbedingungen an der Austrittsfläche zu

$$U_g = \sum_j C_j \cdot u_{jg} \cdot e^{-2\pi i (\mathfrak{R}_{jg}, \mathbf{r}_u)} \quad | \quad U'_g = \sum_j C'_j \cdot u_{jg}^* \cdot e^{+2\pi i (\mathfrak{R}_{jg}^*, \mathbf{r}_o)} \quad (22)$$

für alle Punkte der

Unterseite, Ortsvektor \mathbf{r}_u Oberseite, Ortsvektor \mathbf{r}_o .

Oder nach Einsetzen der Werte von (21) und mit Rücksicht auf (19).

$$\mathfrak{R}_{jg} = \mathfrak{R}_{j0} + \mathfrak{b}_g \text{ und}$$

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{r}_{uz} = +D/2 \\ |U_g| = \left| \sum_j u_{jg} \cdot e^{-2\pi i \mathfrak{R}_{j0z} D} \right| \end{array} \right| \quad \left. \begin{array}{l} \mathbf{r}_{oz} = -D/2 \\ |U'_g| = \left| \sum_j u_{jg}^* \cdot e^{-2\pi i \mathfrak{R}_{j0z}^* D} \right| \end{array} \right| \quad (23)$$

Es ist also im allgemeinen, auch wenn alle \mathfrak{R}_{j0} reell sind,

$$|U_g| \neq |U'_g|.$$

Die Bedingungen für gleiche Intensitäten der austretenden Strahlen in den beiden Versuchen mit einander entgegengesetzten Einstrahlungsrichtungen sind wieder die von Gl. (16). Als Ursache für die Unterschiede in den Strahlintensitäten erscheinen in dem hier untersuchten Versuchspaar die veränderten Grenzbedingungen, während es in dem in Teil A behandelten Versuchspaar die veränderten Potentialfunktionen waren.

C. Kristalle mit Symmetriezentrum.

Aus dem Aufbau der Summen in Gl. (16) geht ihre von vornherein zu erwartende Gleichheit für Kristallgitter mit Symmetriezentrum nicht unmittelbar hervor¹. Sie liegt vielmehr an der besonderen Gestalt, in der sich die FOURIER Amplituden u_{jg} in solchen Kristallen schreiben lassen.

Es sei \mathbf{r}_0 der Ortsvektor des Symmetriezentrums im Kristall, so daß für die Ortsfunktion des inneren Potentials die identische Beziehung gilt

$$\left. \begin{array}{l} \Phi(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}) = E \cdot \sum_g \varphi_g \cdot e^{-2\pi i (\mathfrak{b}_g, \mathbf{r} + \mathbf{r}_0)} \\ \equiv \Phi(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}) = E \cdot \sum_g \varphi_{-g} \cdot e^{-2\pi i (\mathfrak{b}_g, \mathbf{r} - \mathbf{r}_0)}. \end{array} \right\} \quad (24)$$

¹ Die Wellenfeld-Numerierung j war in den verglichenen Versuchen so gewählt, daß durch einfache Beziehungen zwischen den Einzelamplituden im allgemeinen gerade die Ungleichheit der Resultierenden ins Auge springt.

Für die FOURIER-Koeffizienten gilt also, daß

$$\varphi_g \cdot e^{-2\pi i(b_g, r_0)} = \varphi_{-g} \cdot e^{+2\pi i(b_g, r_0)}$$

wegen $\varphi_{-g} = \varphi_g^*$ eine reelle Größe ist. Daraus erhält man die Beziehung

$$\varphi_{g-h} = \frac{\varphi_g}{\varphi_h} \cdot A_{gh} \quad (25)$$

für beliebige Indextripel g, h , worin A_{gh} eine *reelle* Größe darstellt ($A_{g0} = \varphi_0$). Gl. (25) gibt eine gewisse Beziehung zwischen den Phasen der komplexen FOURIER-Koeffizienten an. (Insbesondere läßt sich der Nullpunkt des Ortsvektorensystems in symmetrischen Kristallen immer so, nämlich im Symmetriezentrum, wählen, daß die FOURIER-Koeffizienten selbst reell werden.) Den Ausdruck (25) setzen wir nun für φ_{g-h} durchweg in die Amplitudengleichungen der dynamischen Interferenztheorie ein, so daß sie lauten

$$\frac{\mathfrak{R}_g^2 - K^2}{k^2} \cdot \frac{u_g}{\varphi_g} = \sum_{h \neq g}' A_{gh} \cdot \frac{u_h}{\varphi_h}. \quad (26)$$

[Zur Bedeutung der Größen siehe S. 108, Gl. (5)]. In diesem Gleichungssystem fassen wir jetzt nicht u_g, u_h usw. selbst, sondern die Quotienten $u_g/\varphi_g, u_h/\varphi_h$ usw. als Unbekannte auf. Die Koeffizienten des Gleichungssystems sind dann sämtlich reell mit Ausnahme des noch unbekannten Wellenvektors \mathfrak{R}_0 . Seine verschiedenen möglichen Werte \mathfrak{R}_{j0} , durch den Index j numeriert, ergeben sich aus der Säkulargleichung des Gleichungssystems (26) und zu jedem Index j , für den \mathfrak{R}_{j0} komplex ist, gibt es auch einen Index j' , so daß $\mathfrak{R}_{j'0} = \mathfrak{R}_{j0}^*$. Im weiteren soll die Gesamtheit der Indizes j die auf diese Weise zugeordneten Indizes j' *nicht* umfassen; wir werden sie vielmehr in Summationen über j besonders angeben. Für reelle Wellenvektoren \mathfrak{R}_{j0} entfällt das Wellenfeld mit dem Index j' ; in Summationen ist es stillschweigend zu streichen.

Die Lösungen des Gleichungssystems (26) seien nun mit $\mathfrak{R}_0 = \mathfrak{R}_{j0}$

$$\frac{u_{jg}}{\varphi_g \cdot u_{j0}} = B_{jg}. \quad (27)$$

Dann ist mit $\mathfrak{R}_0 = \mathfrak{R}_{j'0} = \mathfrak{R}_{j0}^*$

$$\frac{u_{j'g}}{\varphi_g \cdot u_{j'0}} = B_{jg}^*. \quad (27')$$

Für reelle \mathfrak{R}_{j0} sind die Werte B_{jg} sämtlich reell.

Wir setzen jetzt die Grenzbedingungen an der Eintrittsfläche an (unter Vernachlässigung reflektierter Wellen), indem wir uns die verschiedenen Lösungen j entsprechend Gln. (13) und (21) so normiert denken, daß

$$\left. \begin{aligned} \sum_j (u_{j0} + u_{j'0}) &= 1 \\ \sum_j (u_{jg} + u_{j'g}) &= 0 \quad \text{für alle } g \neq 0. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

(Für Indizes j mit \Re_{j0} reell sind $u_{j'0} = u_{j'g} = 0$ zu denken, siehe oben). Substituieren wir die Amplituden u_{jg} , $u_{j'g}$ entsprechend den Gln. (27) und (27') durch u_{j0} , bzw. $u_{j'0}$, so geht das System (28) über in

$$\left. \begin{aligned} \sum_j (u_{j0} + u_{j'0}) &= 1 \\ \sum_j (u_{j0} \cdot B_{jg} + u_{j'0} \cdot B_{jg}^*) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Vertauschen wir hier die Indizes j und j' paarweise in den Amplituden u_{j0} und $u_{j'0}$ (nicht in B_{jg}), sofern \Re_{j0} komplex ist, so entsteht gerade das konjugiert komplexe Gleichungssystem zu (29). Da es eindeutig zu den konjugiert komplexen Lösungen führt, muß für alle j (sofern \Re_{j0} komplex)

$$u_{j'0} = u_{j0}^* \quad (30)$$

gelten, während u_{j0} reell ist für reelles \Re_{j0} . Die Interferenzwellenamplituden werden daher nach Gln. (27) und (27') mit (30)

$$u_{jg} = \varphi_g \cdot B_{jg} \cdot u_{j0}, \quad u_{j'g} = \varphi_g \cdot B_{jg}^* \cdot u_{j0}^*. \quad (31)$$

Mit diesen Werten werden die resultierenden Amplituden der austretenden Strahlen bei der planparallelen Kristallplatte

$$|U_g| = |\varphi_g| \cdot \left| \sum_j (u_{j0} \cdot B_{jg} \cdot e^{-2\pi i \Re_{j0z} D} + u_{j0}^* \cdot B_{jg}^* \cdot e^{-2\pi i \Re_{j'0z} D}) \right|. \quad (32)$$

Die einem reellen Wellenvektor zugeordnete Amplitude $u_{j0} \cdot B_{jg}$ ist dabei selbst reell.

Das Kriterium (16) für die Gültigkeit der FRIEDELschen Regel verlangt, daß die in Gl. (32) auftretende Summe ihrem Betrag nach unverändert bleibt, wenn das Vorzeichen im Exponenten der Exponentialfaktoren von $-$ in $+$ umgekehrt wird. Das ist in der Tat der Fall. Jedes in Klammern gesetzte Glied der Summe, selbst Summe aus zwei Gliedern, wenn \Re_{j0} komplex ist, und einfaches Glied, wenn \Re_{j0} reell ist, geht in seinen konjugiert komplexen Wert über und damit auch die ganze Summe. $|U_g|$ bleibt also unverändert.

D. Einfachinterferenz. Nur zwei reelle Wellenfelder.

Wie wir sahen, gilt die FRIEDELsche Regel keineswegs durchweg für Kristalle ohne Symmetriezentrum. Das schließt natürlich nicht aus, daß die von dem Kriterium (16) geforderte Gleichheit in speziellen Fällen doch eintritt. Nehmen wir z. B. eine Einstrahlungsrichtung an, welche nur zu einer Einfachinterferenz führt. Bei regelloser Orientierung von Kristallen ist dies zwar praktisch der häufigste Fall. Eine genauere Analyse zeigt aber, daß der Idealfall bei Elektroneninterferenzen wegen des relativ sehr dichten reziproken Gitters stets nur sehr schlecht verwirklicht ist. Der Idealfall der Einfachinterferenz zum Indextripel g

wird dadurch charakterisiert, daß in der Darstellung der dynamischen Interferenztheorie alle Glieder, welche Faktoren φ_n mit $n \neq 0, g, -g$ enthalten, gegen die übrigen zu vernachlässigen sind. Der Kristall verhält sich (für solche Einstrahlungsrichtungen) also wie ein Kristall mit der Potentialfunktion

$$\Phi(r) = E \cdot (\varphi_0 + \varphi_g \cdot e^{-2i(b_g, r)} + \varphi_{-g} \cdot e^{+2i(b_g, r)}),$$

in der alle anderen FOURIER-Koeffizienten verschwinden. Diese Potentialfunktion ist aber einfach cosinusförmig und periodisch nur in Richtung senkrecht zur Netzebenenschar der Interferenz g . Das Gitter dieses Ersatzkristalls hat also ein Symmetriezentrum, und wir können sagen, daß sich ein beliebiges Kristallgitter im Falle der Einfachinterferenz wie ein Kristall mit Symmetriezentrum benimmt. Die FRIEDELSCHE Regel bleibt also für diesen Fall in Kraft (sofern es erlaubt ist, mit bezug auf bestimmte Einstrahlungsrichtungen noch von einer „FRIEDELSCHE Regel“ zu sprechen).

Wir versuchen den Geltungsbereich noch etwas auszudehnen und betrachten die im Kriterium (16) stehenden Summenausdrücke. Man erkennt sofort, daß seine Erfüllung gewährleistet ist, wenn

- a) die Wellenvektoren \mathfrak{R}_{j0} sämtlich reell sind, und
- b) die Amplituden u_{jg} zum gleichen Indextripel g sämtlich die gleiche oder entgegengesetzte Phase haben.

Wir zeigen, daß dies der Fall ist, wenn nur zwei (reelle) Wellenfelder im Kristall auftreten. Der LAUE-Fall der Einfachinterferenz gehört bekanntlich hierzu, erschöpft den Fall aber nicht. Es gibt auch Scharen von Einstrahlungsrichtungen, in denen trotz Doppelinterferenz im LAUE-Fall nur zwei Wellenfelder auftreten [9]. Allgemein lauten die Grenzbedingungen an der Eintrittsfläche mit der den Gln. (13) und (21) entsprechenden Normierung

$$\sum_j u_{j0} = 1, \quad \sum_j u_{jg} = 0 \quad \text{für alle } g \neq 0. \quad (33)$$

Nehmen wir das System der Amplitudengleichungen, wie es z.B. in Gl. (5) (ohne den oberen Kristallindex +) steht und summieren wir die Gleichungen zum gleichen Indextripel g über alle Wellenfeldindizes j , so erhalten wir unter Beachtung von Gl. (33)

$$\sum_j \mathfrak{R}_{j0}^2 \cdot u_{j0} = K^2, \quad \sum_j \mathfrak{R}_{jg}^2 \cdot u_{jg} = \varphi_g \cdot k^2 \quad \text{für alle } g \neq 0. \quad (34)$$

Haben wir nur zwei reelle Wellenfelder $j=1, 2$ (mit $\mathfrak{R}_{10}, \mathfrak{R}_{20}$ reell), so lassen die Gln. (34) mit (33) erkennen, daß die Amplituden u_{10} und u_{20} reell sein müssen, und dasselbe allgemein für die Quotienten

$$R_{jg} = u_{jg}/\varphi_g \quad (\text{für alle } g; j=1, 2) \quad (35)$$

gilt. Die resultierenden Amplituden der austretenden Strahlen werden damit

$$|U_g| = |\varphi_g| \cdot \left| \sum_j R_{jg} \cdot e^{-2\pi i \Re_{j0z} D} \right| \quad (\text{auch } g = 0)$$

und das Kriterium (16) ist erfüllt: Bei Umkehrung der Vorzeichen in den Exponenten geht die Summe in ihren konjugiert komplexen Wert über und $|U_g|$ bleibt unverändert. Die FRIEDELsche Regel bleibt also auch in Kraft, wenn (trotz Mehrfachinterferenz) nur zwei (reelle) Wellenfelder im Kristall auftreten.

Die Unterschiede in den resultierenden Amplituden der austretenden Interferenzstrahlen ($g \neq 0$) zweier enantiomorpher Kristalle beim Vorhandensein von drei Wellenfeldern, kann man sich sehr einfach und anschaulich klarmachen, wenn man die drei Amplituden u_{jg} als Vektoren (komplexe Zahlen) in der komplexen Zahlenebene aufträgt. Ihre Summe muß zunächst (Grenzbedingungen an der Eintrittsfläche) gleich 0 sein. Erteilt man nun zwei der Vektoren (u_{2g} und u_{3g}) individuell bestimmte Drehungen (Durchlaufen der Kristalldicke D), einmal um die Winkel α_2 bzw. α_3 , ein andermal um die Winkel $-\alpha_2$ bzw. $-\alpha_3$ ($\alpha_2 = 2\pi(\Re_{20z} - \Re_{10z})D$, $\alpha_3 = 2\pi(\Re_{30z} - \Re_{10z})D$), so gelangt man im allgemeinen zu verschiedenen Resultierenden. Im Falle von zwei reellen Wellenfeldern hingegen treten eingangs nur zwei entgegengesetzt gerichtete Vektoren auf. Die Drehrichtung ist dann ohne Einfluß auf den Betrag der Resultierenden.

Die hier erhaltenen Ergebnisse lassen sich durchgehend auch auf das Verhalten von Röntgenstrahlinterferenzen übertragen, da deren Theorie im wesentlichen formal analog derjenigen für Elektronenstrahlinterferenzen ist, siehe z. B. [7] und [8]. Die darin enthaltenen Darstellungen über den Gültigkeitsbereich der FRIEDELschen Regel bedürfen demnach einer entsprechenden Berichtigung.

Für häufige Diskussionen, die die Anregung zu dieser Arbeit gaben, habe ich Herrn Professor Dr. M. v. LAUE zu danken. Herrn Professor Dr. K. MOLIÈRE und Herrn Dr. F. BECK gebührt mein Dank für ihr Interesse bei einer kritischen Durchsicht des Manuskripts.

Literatur.

- [1] MIYAKE, S., u. R. UYEDA: Acta Crystallogr. **3**, 314 (1950). — [2] KOHRA, K., R. UYEDA u. S. MIYAKE: Acta Crystallogr. **3**, 479 (1950). — [3] FRIEDEL, G.: C. R. Acad. Sci. Paris **157**, 1533 (1913). — [4] EWALD, P. P., u. C. HERMANN: Z. Kristallogr. **65**, 251 (1927). — [5] NISHIKAWA, S., u. K. MATSUKAWA: Proc. Imp. Acad. Jap. **4**, 96 (1928). — [6] COSTER, D., K. S. KNOL u. J. A. PRINS: Z. Physik **63**, 345 (1930). — [7] LAUE, M. v.: Materiewellen und ihre Interferenzen. Leipzig 1948. — [8] LAUE, M. v.: Röntgenstrahl-Interferenzen. Leipzig 1948. — [9] NIEHRS, H.: Z. Physik **139**, 88 (1954).

Berlin-Dahlem, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.